

F 5

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

REC'D 02 MAR 2001
WIPO
PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 22131P WO	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02251	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 11/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F220/04		
Annehmer SKW BAUCHEMIE GMBH et al		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

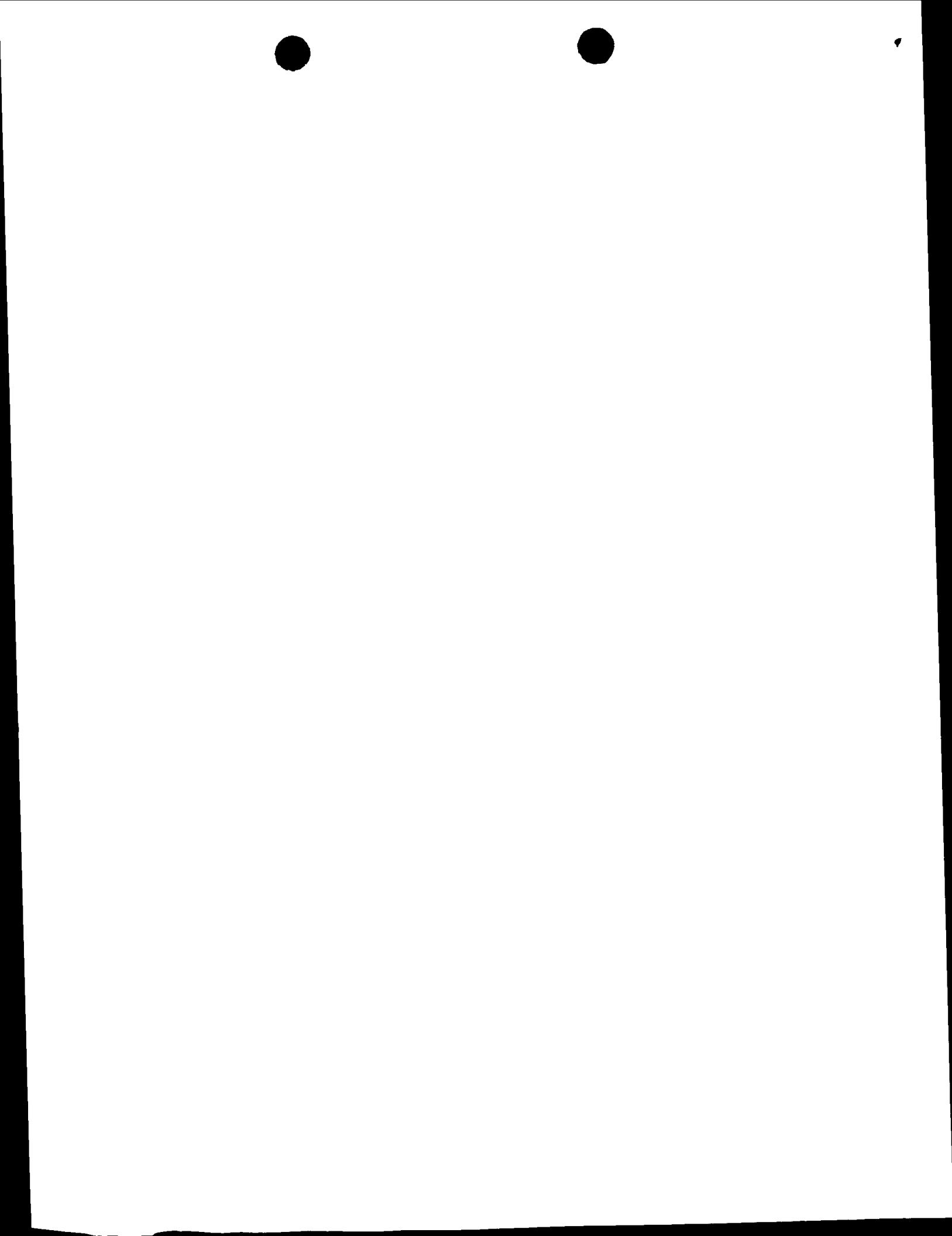
Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 27/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 27.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Knutzen-Mies, K Tel. Nr. +49 89 2399 8525



INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02251

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.:*)
- Beschreibung, Seiten:**

1-30 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-18 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

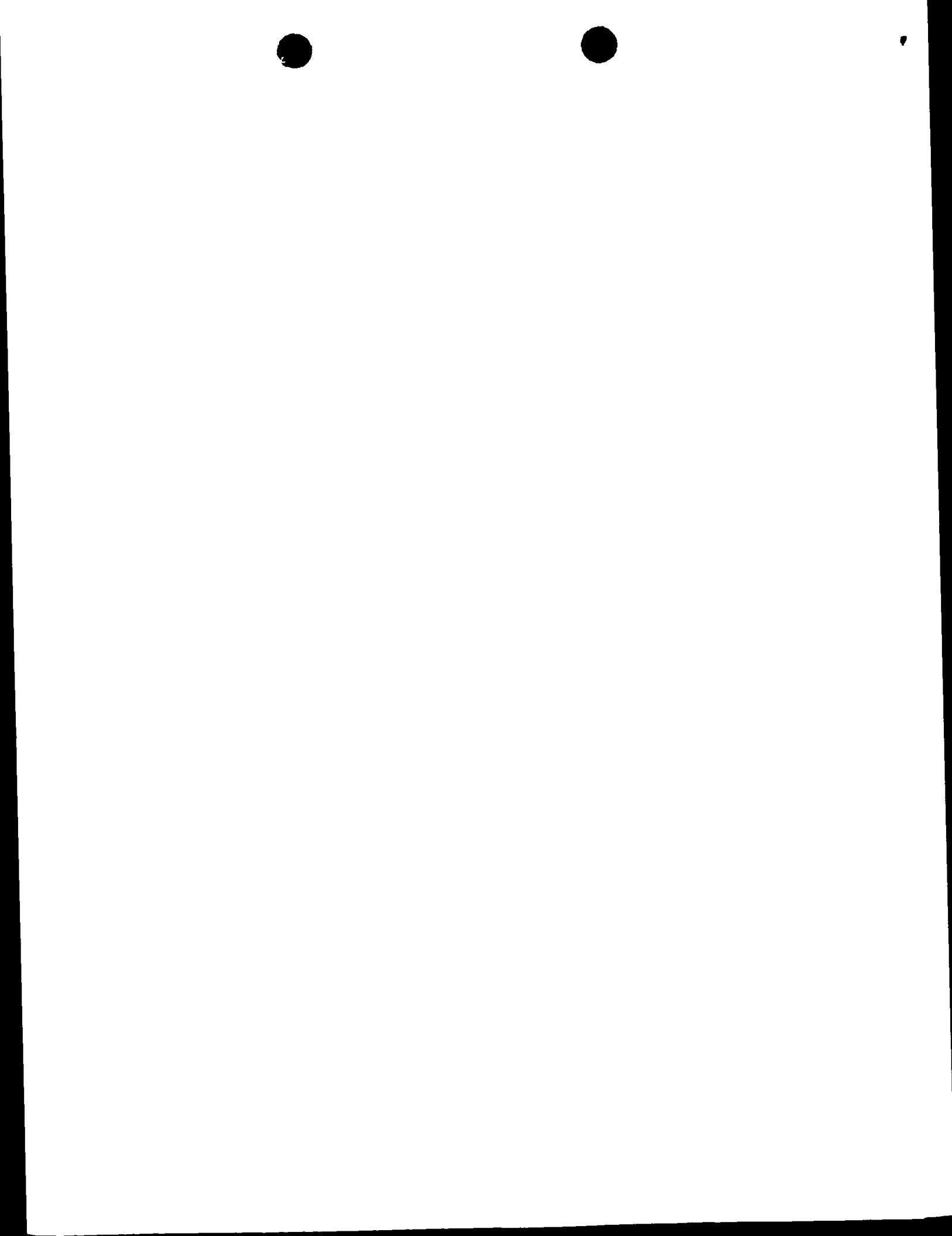
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02251

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

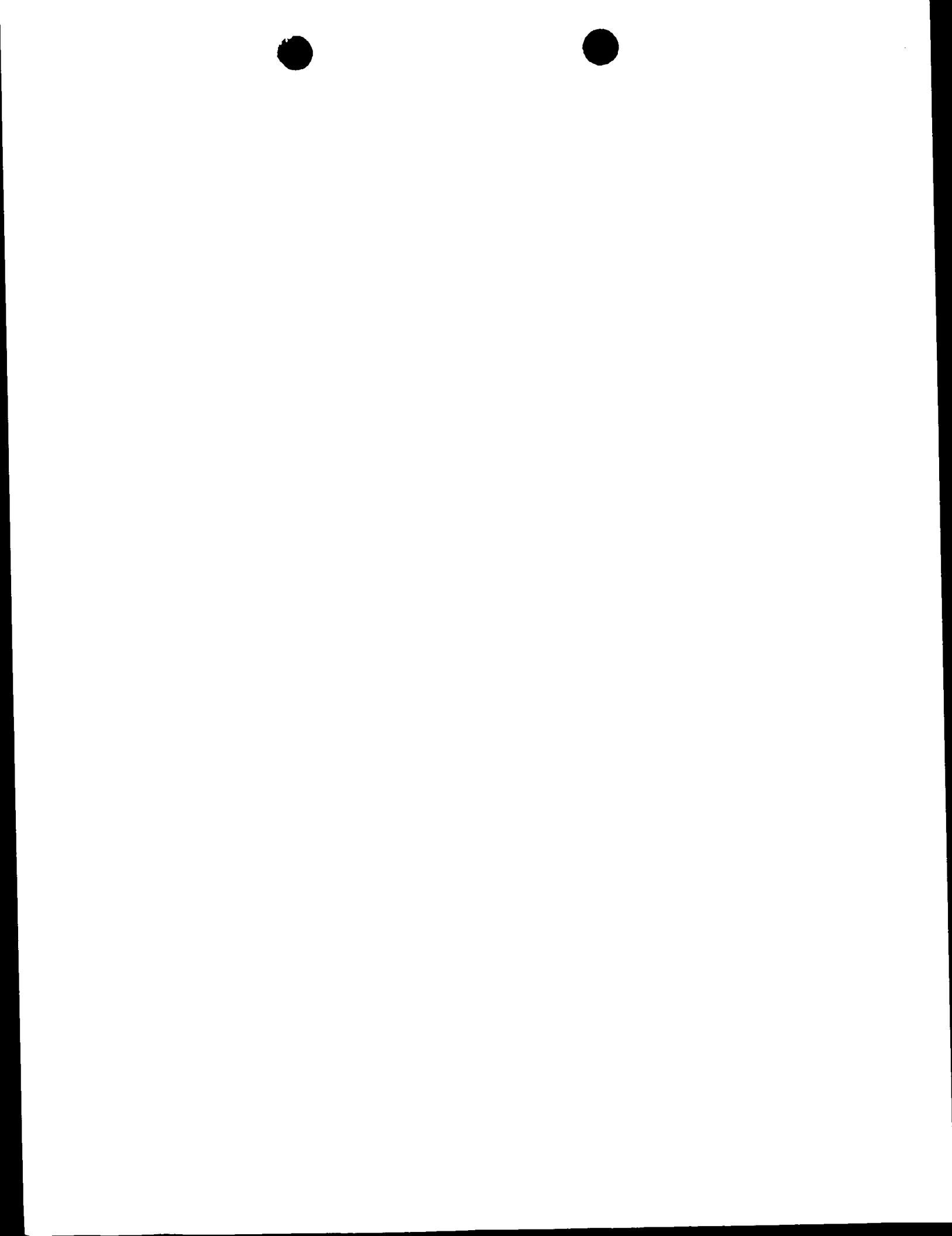
1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-18
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-18
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-18
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen **siehe Beiblatt**

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Abschnitt V.:

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 18 der vorliegenden Anmeldung ist neu und basiert auf einer erfinderischen Tätigkeit gegenüber dem nächstgelegenen Stand der Technik. Gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben (Artikel 33(2) - (4) PCT).

Die Entgegenhaltung D1 (EP-A-736 553) ist in der vorliegenden Anmeldung auf Seite 3 (DE-A-195 13 126) gewürdigt und offenbart ähnliche Copolymeren, die aus den Monomeren gemäß den Formeln II - IV der vorliegenden Anmeldung zusammengesetzt sein können. Der wesentliche Unterschied zu D1 ist die Komponente a) (Formeln Ia, Ib und Ic gemäß Anspruch 1 der Anmeldung), die in den Copolymeren von D1 nur als zusätzlich auszuwählender Bestandteil (z.B. als (Meth)Acrylsäure, Ansprüche 8 und 9, Seite 5, Zeilen 50 - 57) in Mengen bis zu 50 Mol% vorhanden sein kann, wobei keines der Beispiele tatsächlich (Meth)Acrylsäure als Komponente enthält.

Das Beispiel 1 der D1 wurde als Vergleichsbeispiel 3 mit den Copolymeren der vorliegenden Anmeldung verglichen (siehe Tabellen 1 und 2), wobei eine deutliche Verbesserung der verflüssigenden Wirkung und ein geringerer Anteil an Luftporen für Betonmischungen mit den erfindungsgemäßen Copolymeren erzielbar ist.

Ähnliches gilt für die zweite Entgegenhaltung D2 (EP-A-894 811), wobei sich die in D2 beanspruchten Copolymeren außerdem durch eine andere Komponente c) unterscheiden und der Mengenanteil der Komponente d) (optional (Meth)Acrylsäure, Seite 6, Zeilen 13 - 14) zwischen 1 und 90 Mol% auszuwählen ist und keines der Beispiele tatsächlich (Meth)Acrylsäure als Komponente d) enthält.

Zu Abschnitt VIII.:

Gemäß Anspruch 1 beträgt der Anteil der Baugruppen der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb 0 - 47,9 Mol% (s.a. Seite 12, Zeile 25), bevorzugt 5 - 20 Mol%. Im Verfahrensanspruch 11 kann jedoch 0 - 55 Mol% dieser Komponente eingesetzt werden (s.a. Seite 13, Zeile 21). Dieser Widerspruch lässt den Anspruch unklar erscheinen, zumal die Komponenten nicht mit den gleichen Bezugszeichen (Komponenten a) bis d)) oder den gleichen Bezeichnungen ('Dicarbonsäure-Derivat' wird nicht für die Komponente d) in Anspruch 1 verwendet) bezeichnet werden (Artikel



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02251

6 PCT).



Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 28. September 1999

Telefon: (0 89) 21 95 - 3204

Aktenzeichen: 199 26 611.5

Anmelder: S.Adr.

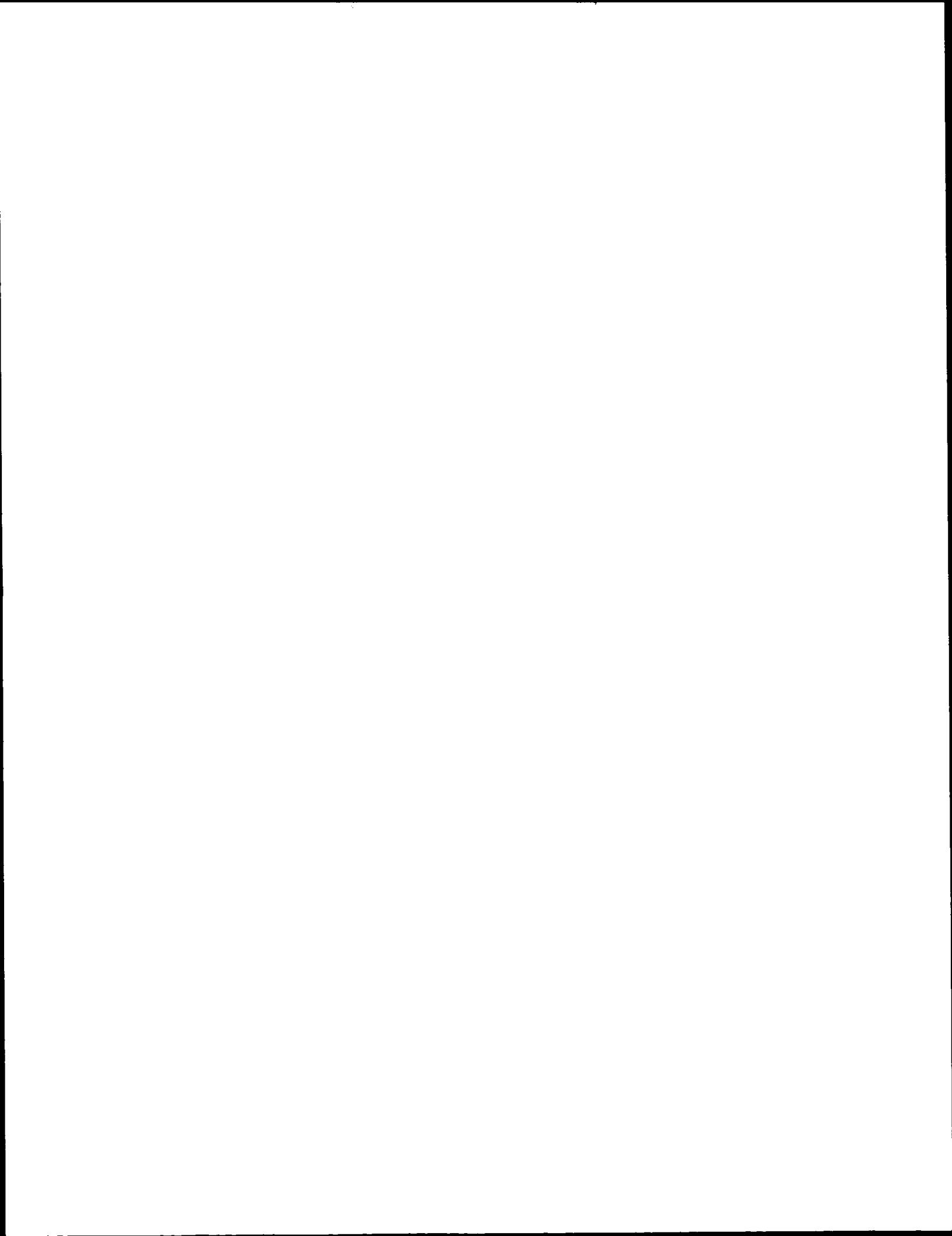
Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

SKW Trostberg AG
Postfach 12 62

83303 Trostberg

He
- 2029 -

Ihr Zeichen: SKW 2029



- 199 26 611.5

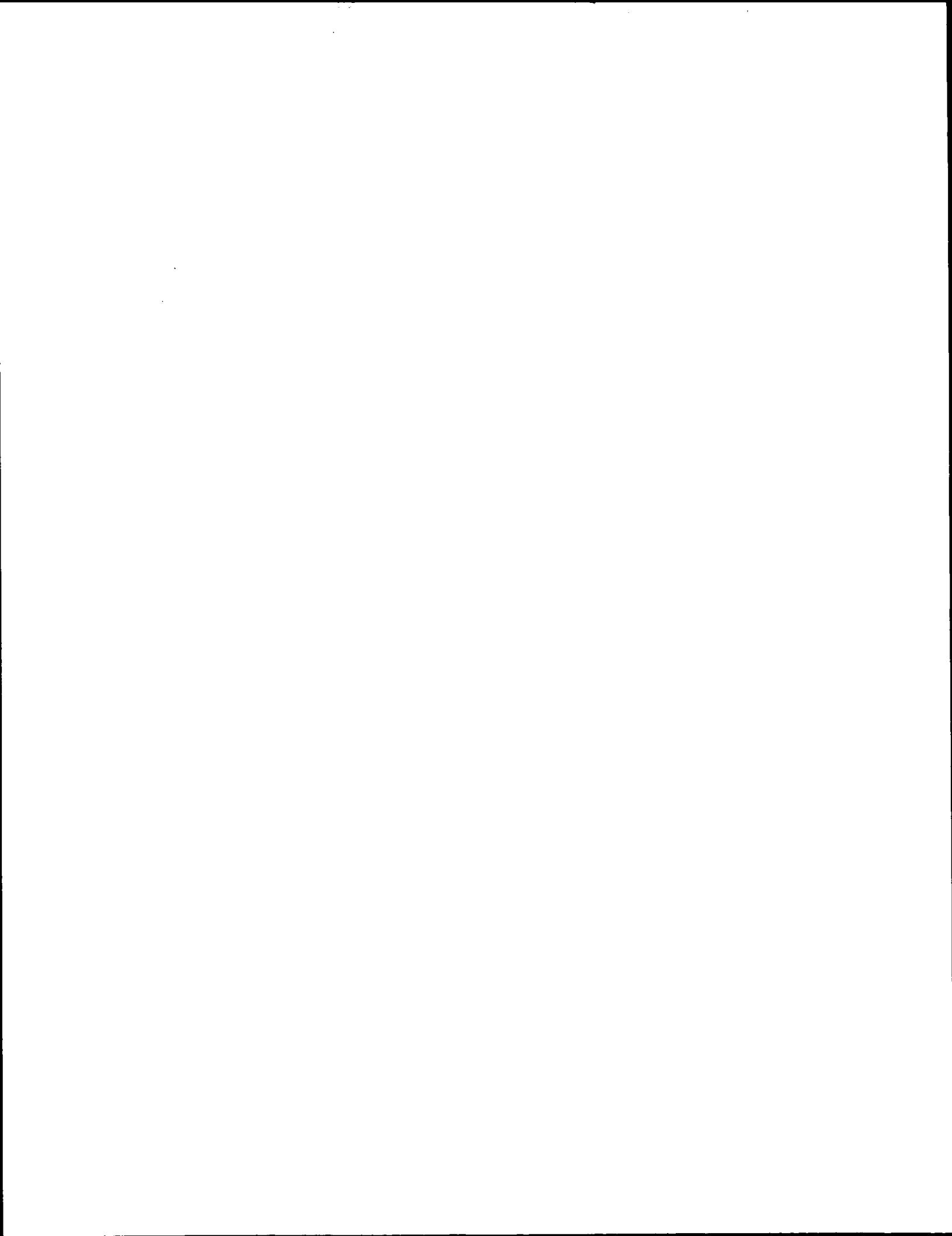
Deutsches Patent- und Markenamt 80297 München

Anlage 1

zur Mitteilung über die ermittelten Druckschriften
gemäß § 43 des Patentgesetzes

Druckschriften:

DE	198 34 173 A1	DE	195 13 126 A1
US	57 98 425 A	US	53 62 323 A
US	47 41 790 A	EP	7 15 635 B1
EP	8 94 811 A1 ✓	EP	7 98 320 A2
EP	6 19 277 A1	EP	5 37 870 A1



Für den Anmelder / Antragsteller

Deutsches Patent- und Markenamt
80297 München

Anlage 2

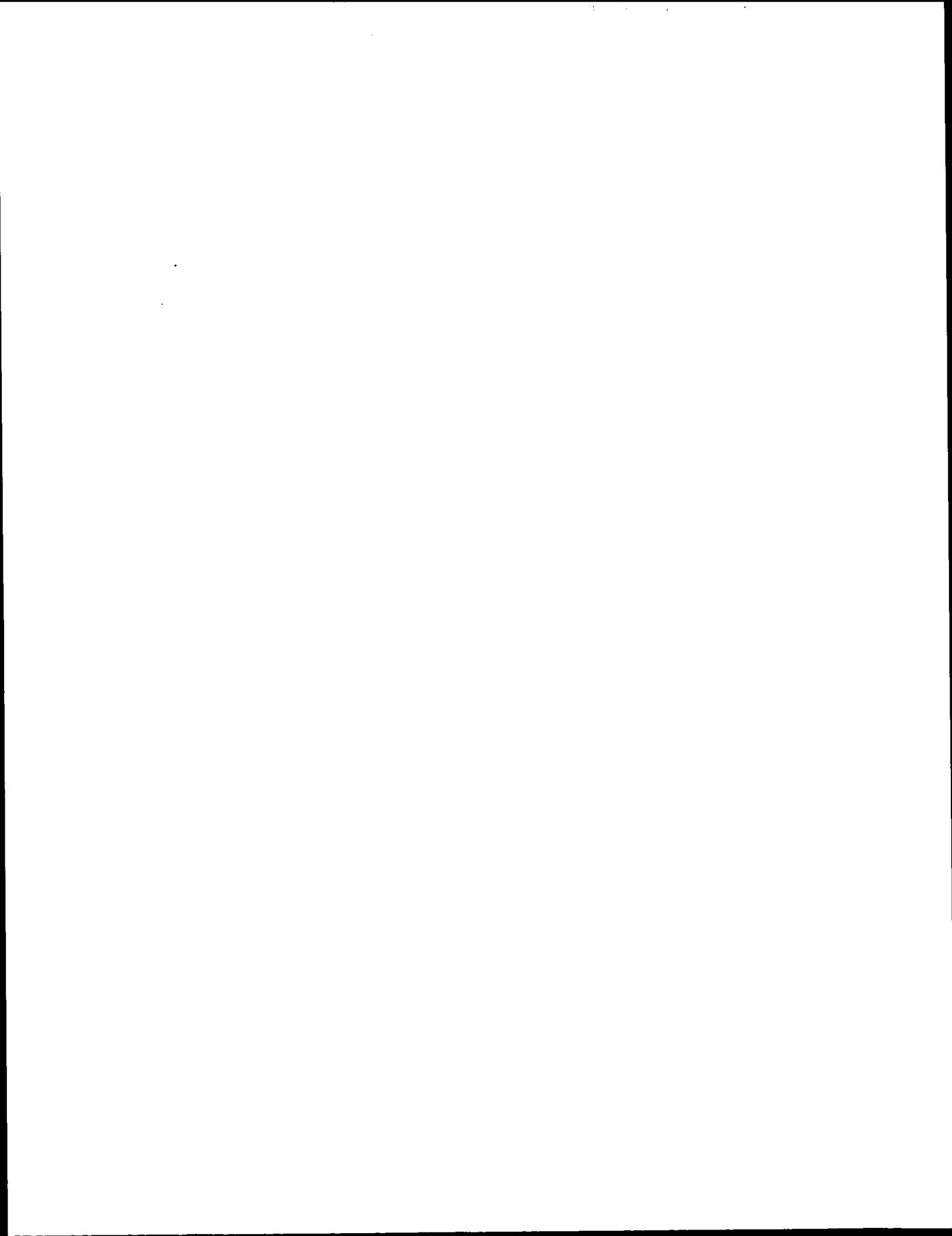
zur Mitteilung der ermittelten Druckschriften

Aktenzeichen

199 26 611.5

Erläuterungen zu den ermittelten Druckschriften:

1	2	3
Kate-gorie	Ermittelte Druckschriften/Erläuterungen	Betrifft Anspruch
X	siehe Entgegenhaltungen auf Anlage 1;	1-18



Deutsches Patent- und Markenamt**Anlage 3**

zur Mitteilung der ermittelten Druckschriften

Hinweise zur Mitteilung (Vordruck P 2251)

Eine Gewähr für die Vollständigkeit der Ermittlung wird nicht geleistet (§ 43 Abs. 7 Patentgesetz bzw. § 7 Abs. 2 Gebrauchsmustergesetz i.V.m. § 43 Abs. 7 Satz 1 Patentgesetz).

Die angegebene Patentliteratur kann in den Ausleghallen des Deutschen Patent- und Markenamts, 80331 München, Zweibrückenstraße 12, oder 10969 Berlin, Gitschiner Str. 97 eingesehen werden; deutsche Patentschriften, Auslegeschriften und Offenlegungsschriften auch in den Patentinformationszentren. Ein Verzeichnis über diese Patentinformationszentren kann auf Wunsch vom Deutschen Patent- und Markenamt sowie von einigen Privatfirmen bezogen werden.

Erklärungen zur Anlage 2 (Vordruck P 2253)**Spalte 1: Kategorie**

Es bedeutet:

- X: Druckschriften, die Neuheit oder Erfindungshöhe allein in Frage stellen
- Y: Druckschriften, die die Erfindungshöhe zusammen mit anderen Druckschriften in Frage stellen
- A: Allgemein zum Stand der Technik, technologischer Hintergrund
- O: Nicht-schriftliche Offenbarung, z.B. ein in einer nachveröffentlichten Druckschrift abgedruckter Vortrag, der vor dem Anmelde- oder Prioritätstag öffentlich gehalten wurde
- P: Im Prioritätsintervall veröffentlichte Druckschriften
- T: Nachveröffentlichte, nicht kollidierende Druckschriften, die die Theorie der angemeldeten Erfindung betreffen und für ein besseres Verständnis der angemeldeten Erfindung nützlich sein können bzw. zeigen, daß der angemeldeten Erfindung zugrunde liegende Gedankengänge oder Sachverhalte falsch sein könnten
- E: Ältere Anmeldungen gemäß § 3 Abs. 2 PatG (bei Recherchen nach § 43 PatG); ältere Patentanmeldungen oder ältere Gebrauchsmuster gemäß § 15 GbmG (bei Recherchen nach § 7 GbmG)
- D: Druckschriften, die bereits in der Patentanmeldung genannt sind
- L: Aus besonderen Gründen genannte Druckschriften, z.B. zum Veröffentlichungstag einer Entgegenhaltung oder bei Zweifeln an der Priorität.

Spalte 2: Ermittelte Druckschriften / Erläuterungen

Veröff.: Veröffentlichungstag einer Druckschrift im Prioritätsintervall

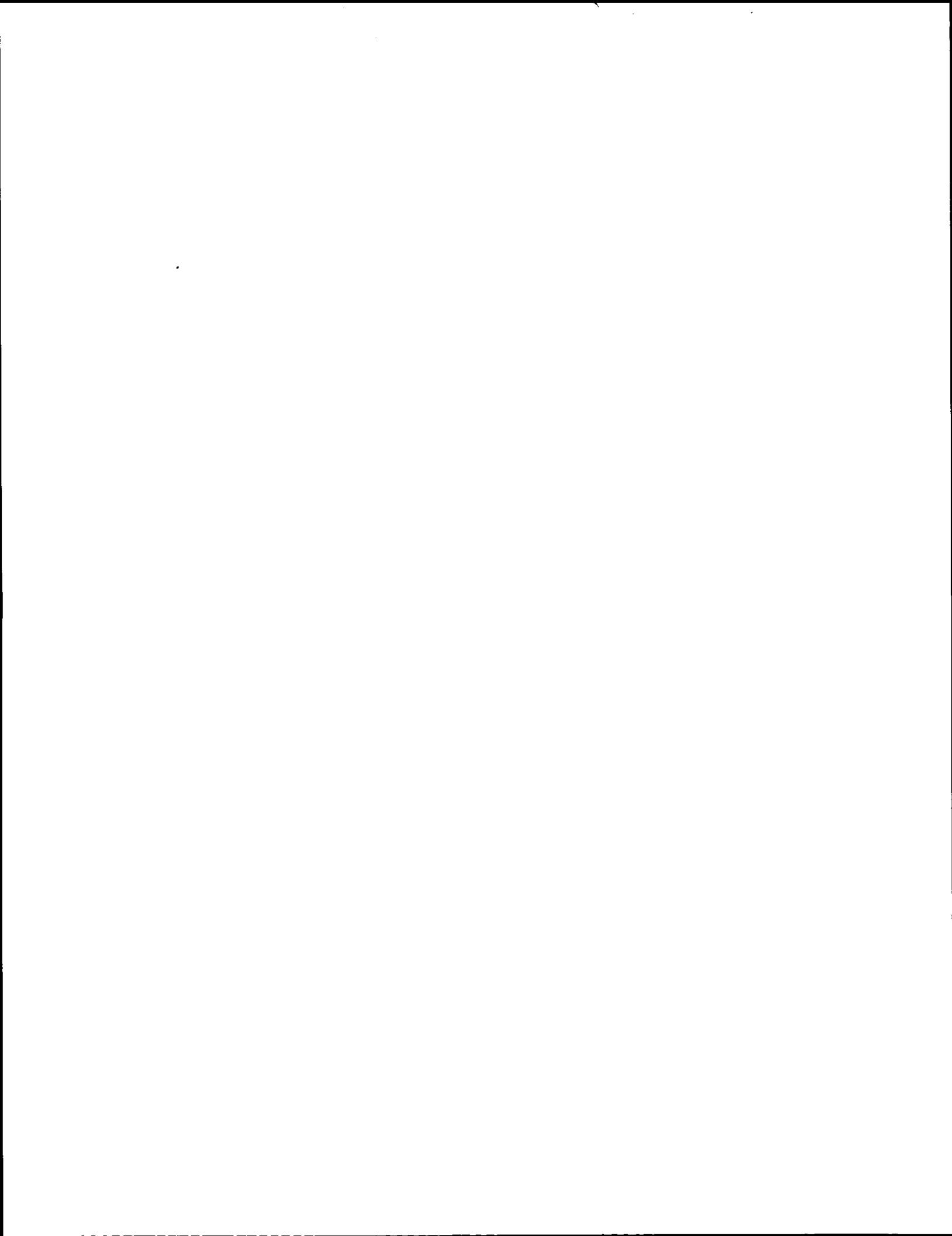
nr: Nicht recherchiert, da allgemein bekannter Stand der Technik, oder nicht recherchierbar

=: Druckschriften, die auf dieselbe Ursprungsanmeldung zurückgehen ("Patentfamilien") oder auf die sich Referate oder Abstracts beziehen.

"-": Nichts ermittelt

Spalte 3: Betroffene Ansprüche

Hier sind die Ansprüche unter Zuordnung zu den in Spalte 2 genannten relevanten Stellen angegeben.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 22131P WO	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA 220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/02251	Internationales Anmeldedatum (Tag. Monat. Jahr) 14/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag. Monat. Jahr) 11/06/1999
Annehmer SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt **2** Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

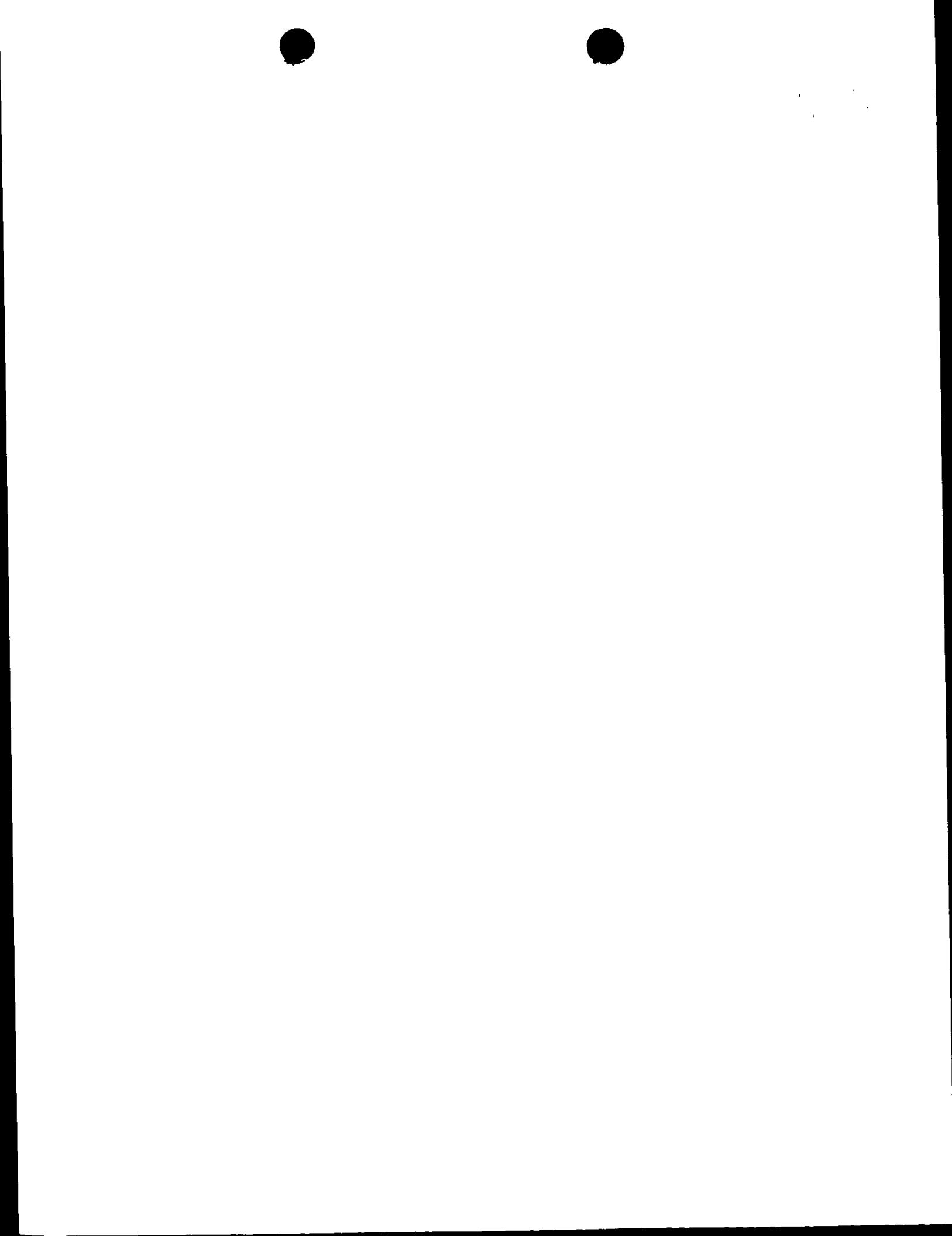
- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. **---**

- wie vom Annehmer vorgeschlagen
- weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet
- keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02251

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGS- GEGENSTANDES
 IPK 7 C08F220/04 C04B24/26 C08F216/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 736 553 A (SKW TROSTBERG) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,17 ----	1-18
X	EP 0 894 811 A (SKW TROSTBERG) 3. Februar 1999 (1999-02-03) Ansprüche 1,15 -----	1-18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- "Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen":
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

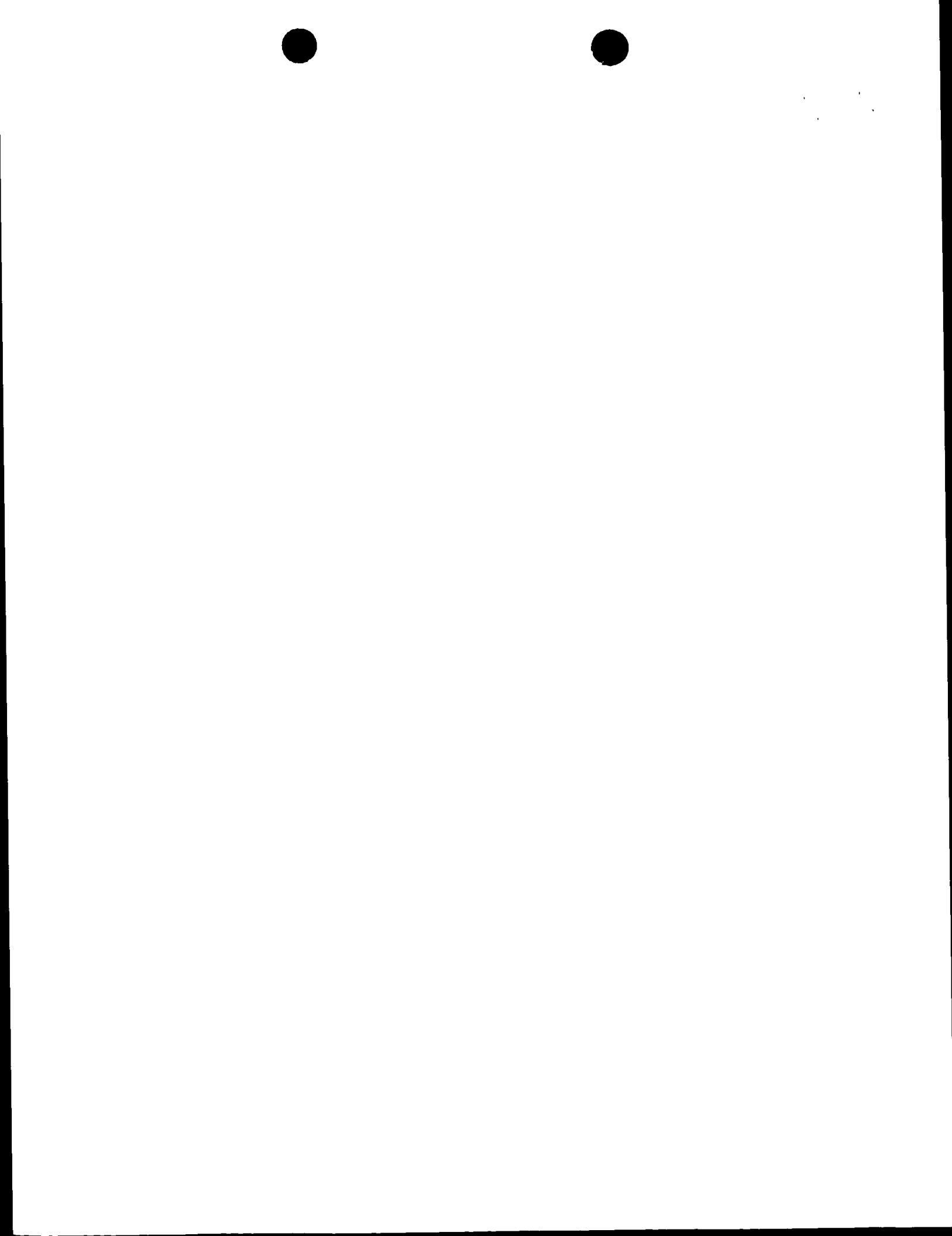
06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C



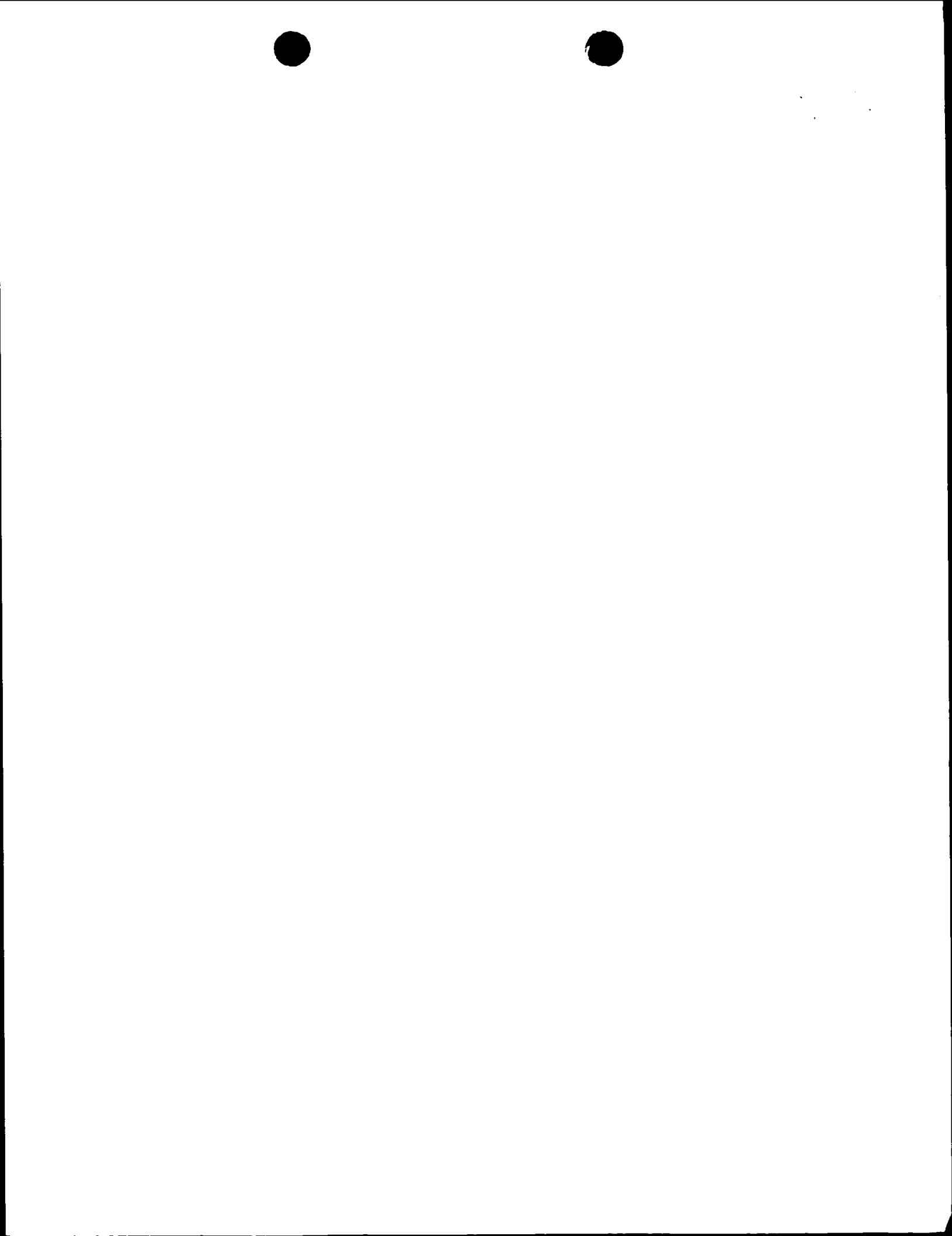
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 736553	A 09-10-1996	DE BG BR CA CZ HU JP NO PL SK TR US	19513126 A 100477 A 9601288 A 2173570 A 9600945 A 9600903 A 8283350 A 961258 A 313654 A 43296 A 960909 A 5798425 A	10-10-1996 31-01-1997 13-01-1998 08-10-1996 16-10-1996 28-04-1997 29-10-1996 08-10-1996 14-10-1996 05-03-1997 21-10-1996 25-08-1998
EP 894811	A 03-02-1999	DE JP PL	19834173 A 11116643 A 327787 A	04-02-1999 27-04-1999 15-02-1999



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F220/04 C04B24/26 C08F216/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 736 553 A (SKW TROSTBERG) 9 October 1996 (1996-10-09) cited in the application claims 1,17 -----	1-18
X	EP 0 894 811 A (SKW TROSTBERG) 3 February 1999 (1999-02-03) claims 1,15 -----	1-18

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02251

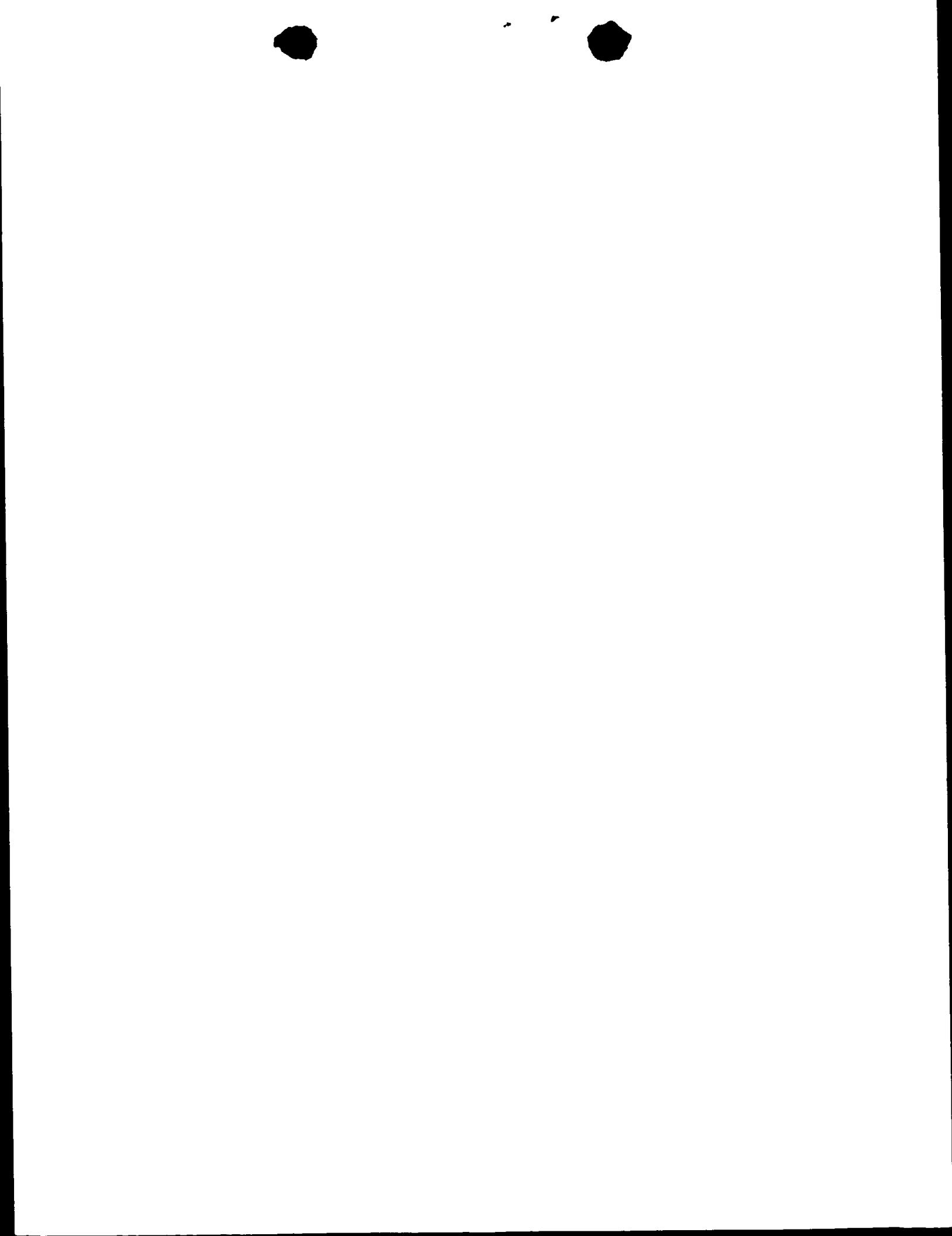
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 736553	A 09-10-1996	DE 19513126 A		10-10-1996
		BG 100477 A		31-01-1997
		BR 9601288 A		13-01-1998
		CA 2173570 A		08-10-1996
		CZ 9600945 A		16-10-1996
		HU 9600903 A		28-04-1997
		JP 8283350 A		29-10-1996
		NO 961258 A		08-10-1996
		PL 313654 A		14-10-1996
		SK 43296 A		05-03-1997
		TR 960909 A		21-10-1996
		US 5798425 A		25-08-1998
EP 894811	A 03-02-1999	DE 19834173 A		04-02-1999
		JP 11116643 A		27-04-1999
		PL 327787 A		15-02-1999

JC14 REC PTO 27 SEP 2001

09/937810

The PTO did not receive the following
listed item(s)

No Postcard



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WEICKMANN, H.
Kopernikusstrasse 9
81679 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 07 September 2001 (07.09.01)
--

Applicant's or agent's file reference 22131P WO	IMPORTANT NOTIFICATION
--	-------------------------------

International application No. PCT/EP00/02251	International filing date (day/month/year) 14 March 2000 (14.03.00)
---	--

1. The following indications appeared on record concerning:

the applicant the inventor the agent the common representative

Name and Address SKW BAUCHEMIE GMBH Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 83308 Trostberg Germany

State of Nationality DE	State of Residence DE
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

the person the name the address the nationality the residence

Name and Address DEGUSSA CONSTRUCTION CHEMICALS GMBH Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 83308 Trostberg Germany
--

State of Nationality DE	State of Residence DE
Telephone No.	
Facsimile No.	
Teleprinter No.	

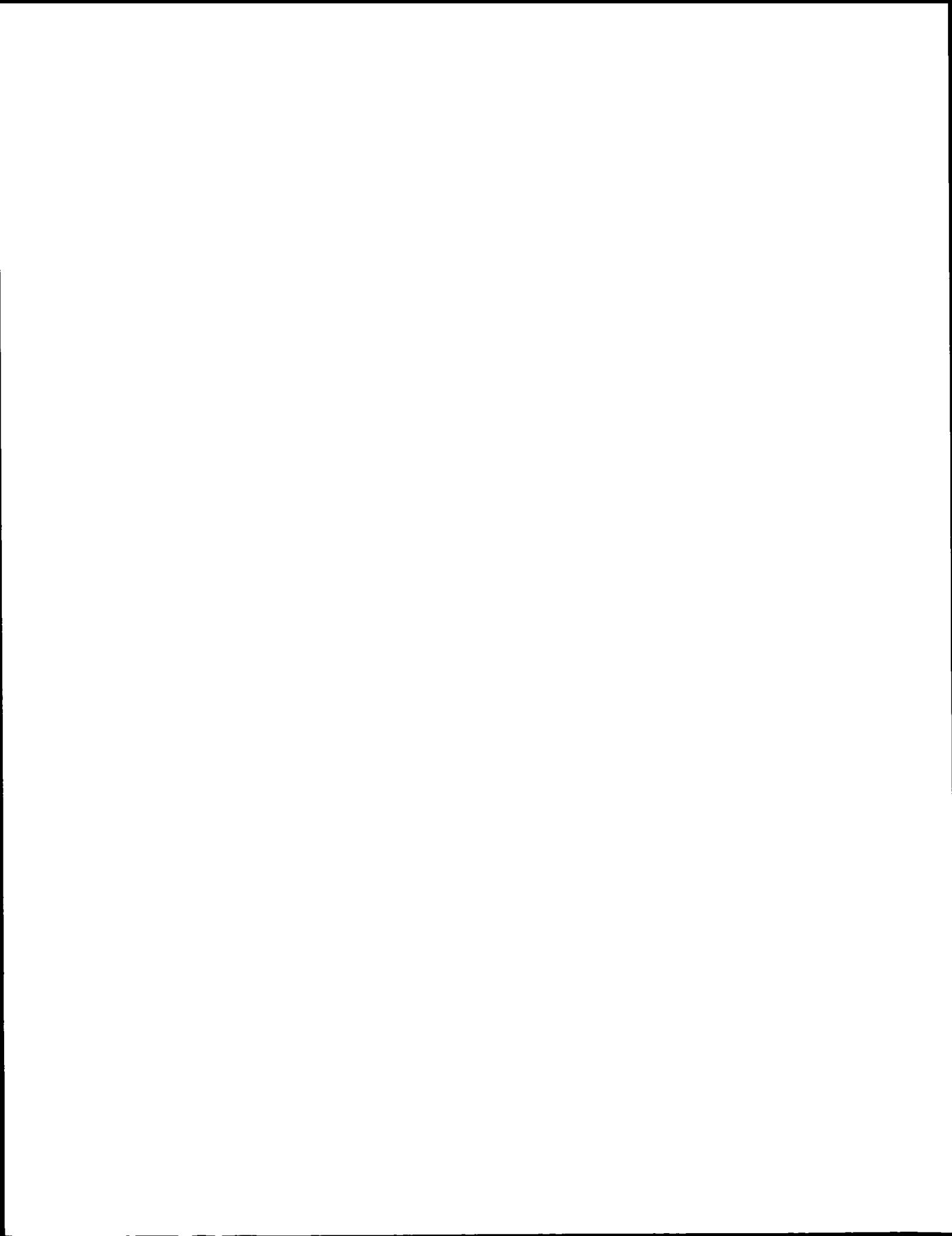
3. Further observations, if necessary:

--	--

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Ingrid AULICH Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

21 December 2000 (21.12.00)

International application No.:

PCT/EP00/02251

Applicant's or agent's file reference:

22131P WO

International filing date:

14 March 2000 (14.03.00)

Priority date:

11 June 1999 (11.06.99)

Applicant:

ALBRECHT, Gerhard et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

27 July 2000 (27.07.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

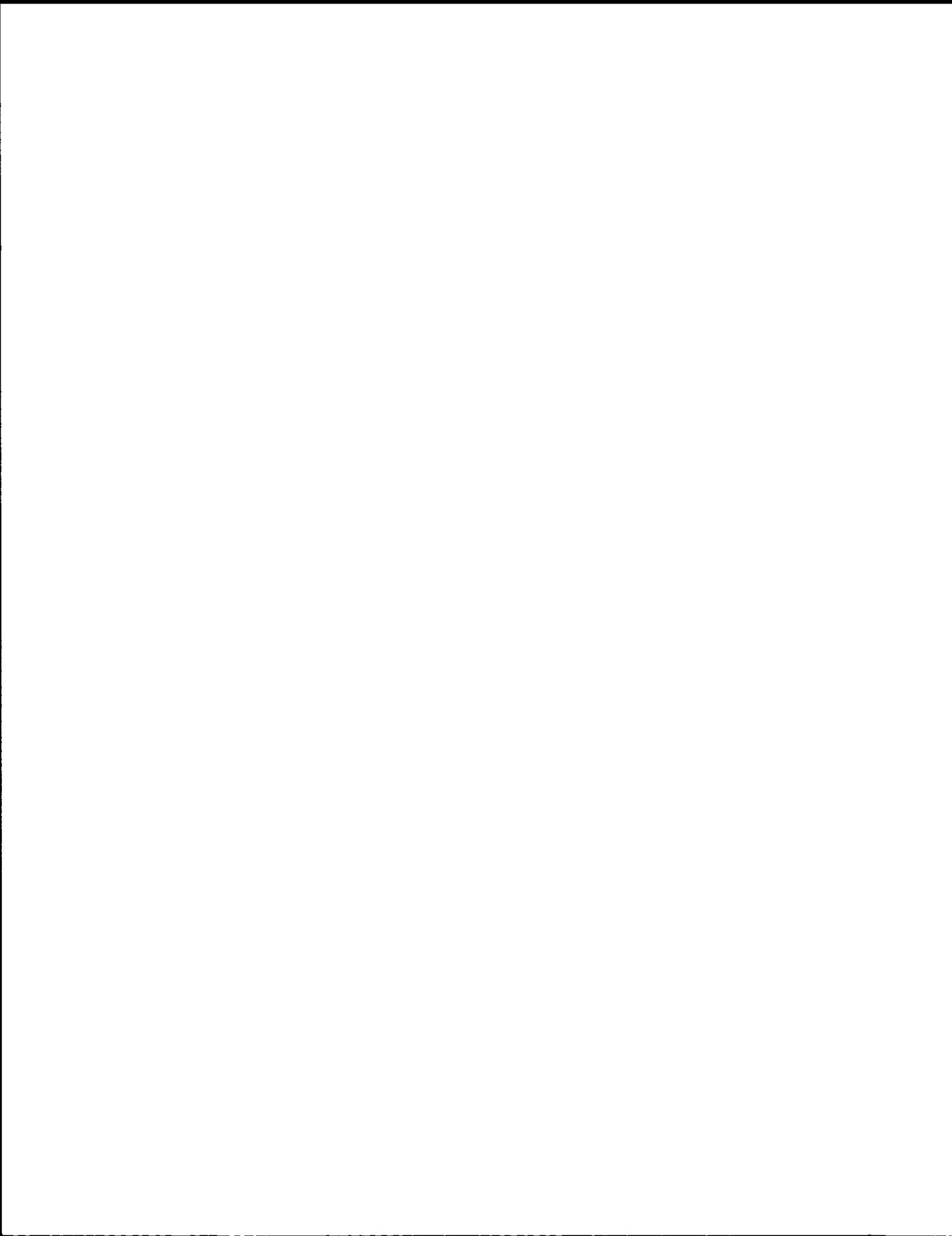
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

91/41378/10
4

Applicant's or agent's file reference 22131P WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA 416)	
International application No. PCT/EP00/02251	International filing date (<i>day month year</i>) 14 March 2000 (14.03.00)	Priority date (<i>day month year</i>) 11 June 1999 (11.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 220/04.		
Applicant DEGUSSA CONSTRUCTION CHEMICALS GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 60⁷ of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

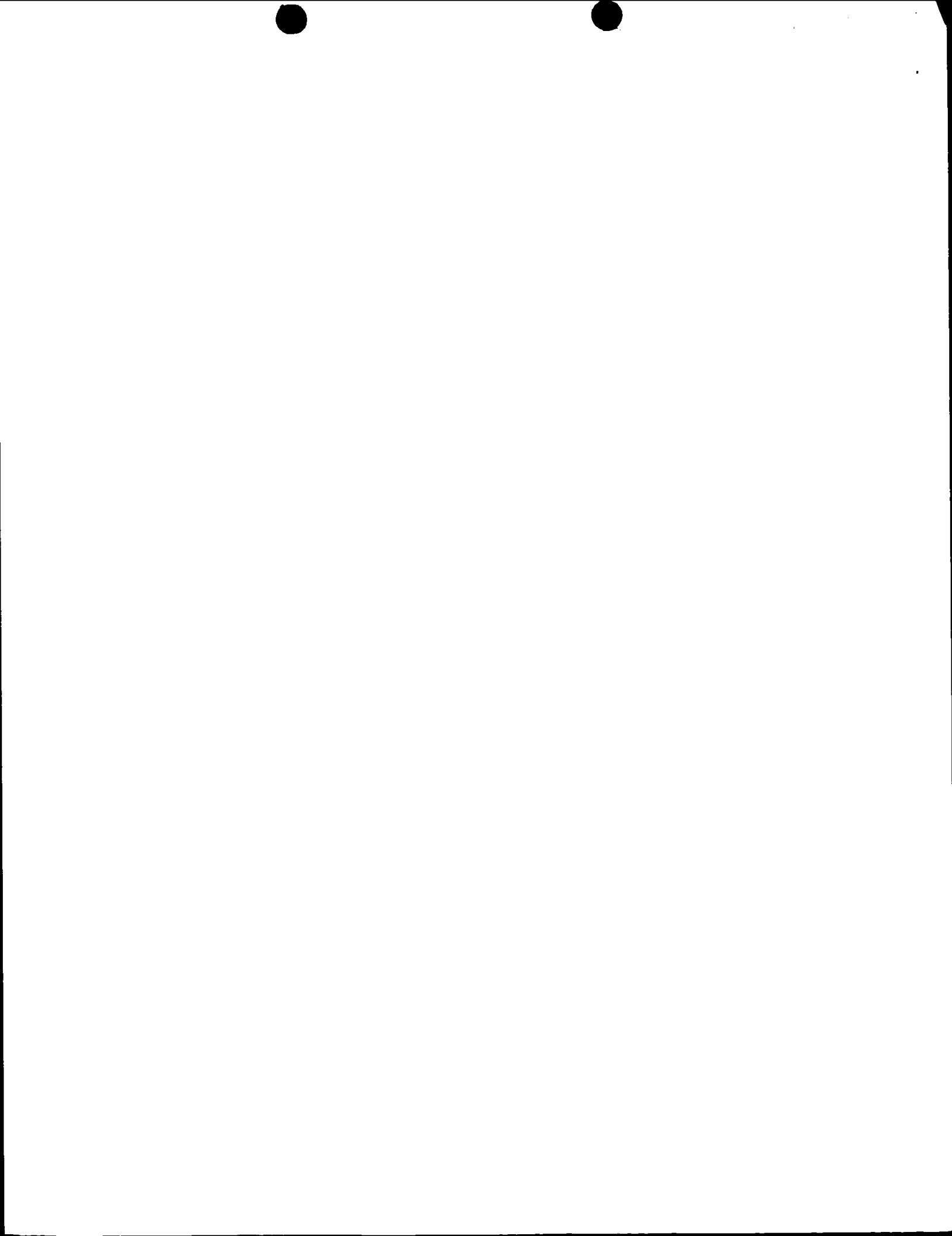
RECEIVED
DEC 21 2001

TC 1700

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 July 2000 (27.07.00)	Date of completion of this report 27 February 2001 (27.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**1. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*)

the international application as originally filed.

the description. pages 1-30, as originally filed.

pages _____, filed with the demand.

pages _____, filed with the letter of _____

pages _____, filed with the letter of _____

the claims. Nos. 1-18, as originally filed.

Nos. _____, as amended under Article 19.

Nos. _____, filed with the demand.

Nos. _____, filed with the letter of _____

Nos. _____, filed with the letter of _____

the drawings. sheets fig _____, as originally filed.

sheets fig _____, filed with the demand.

sheets fig _____, filed with the letter of _____

sheets fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

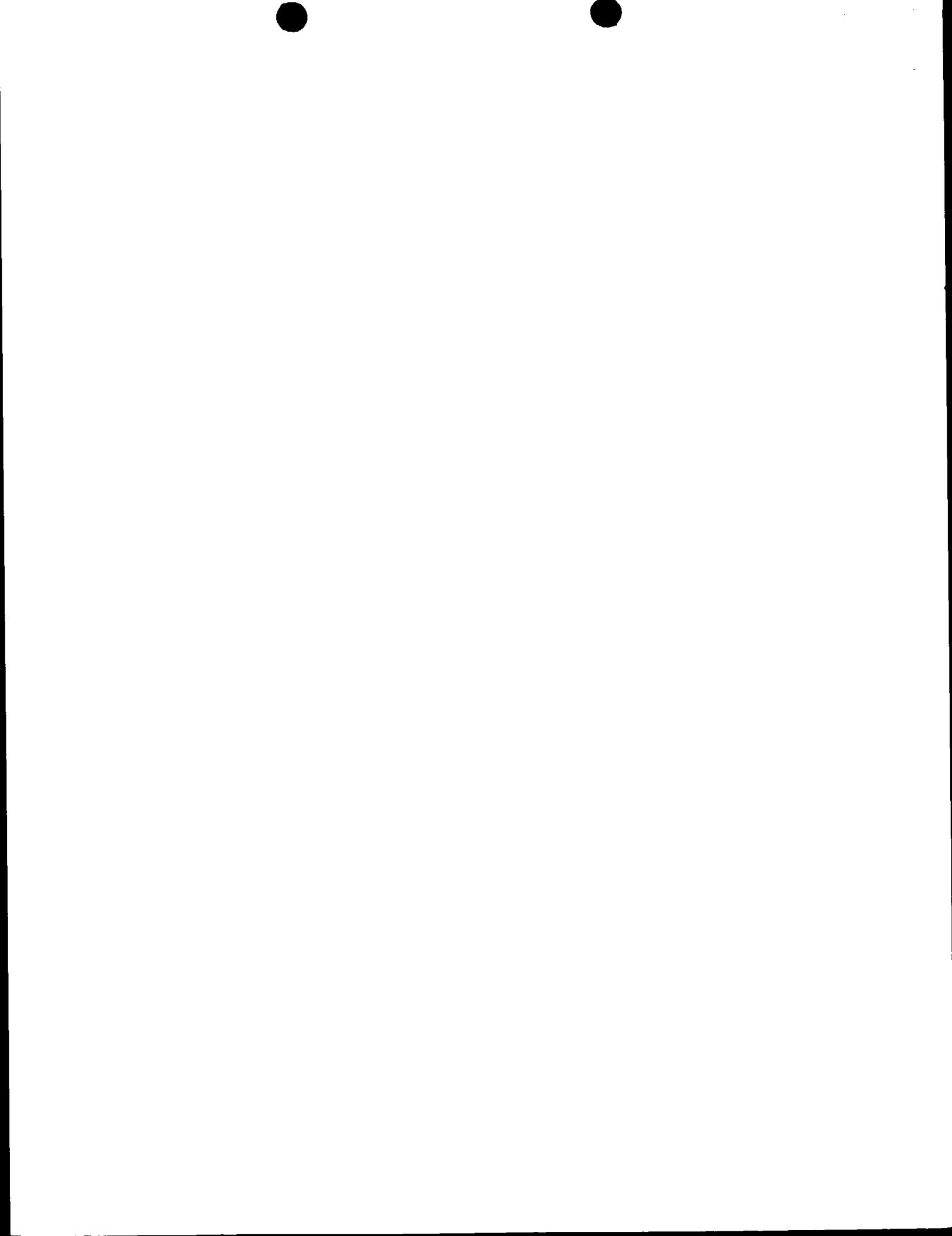
the description. pages _____

the claims. Nos. _____

the drawings. sheets fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/02251

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

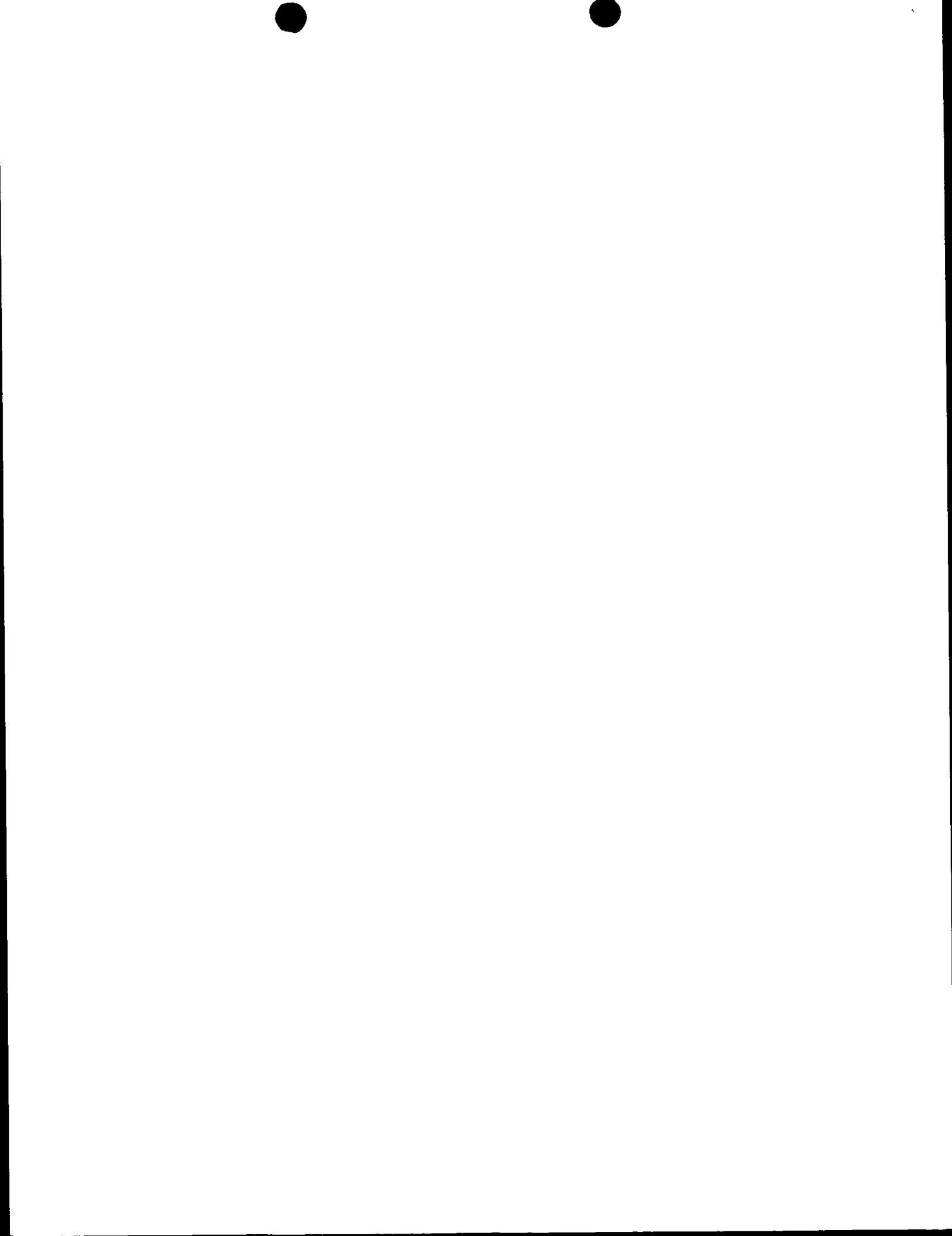
Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject matter of Claims 1-18 of the present application is novel and involves an inventive step over the closest prior art. The invention is industrially applicable (PCT Article 33(2)-(4)).

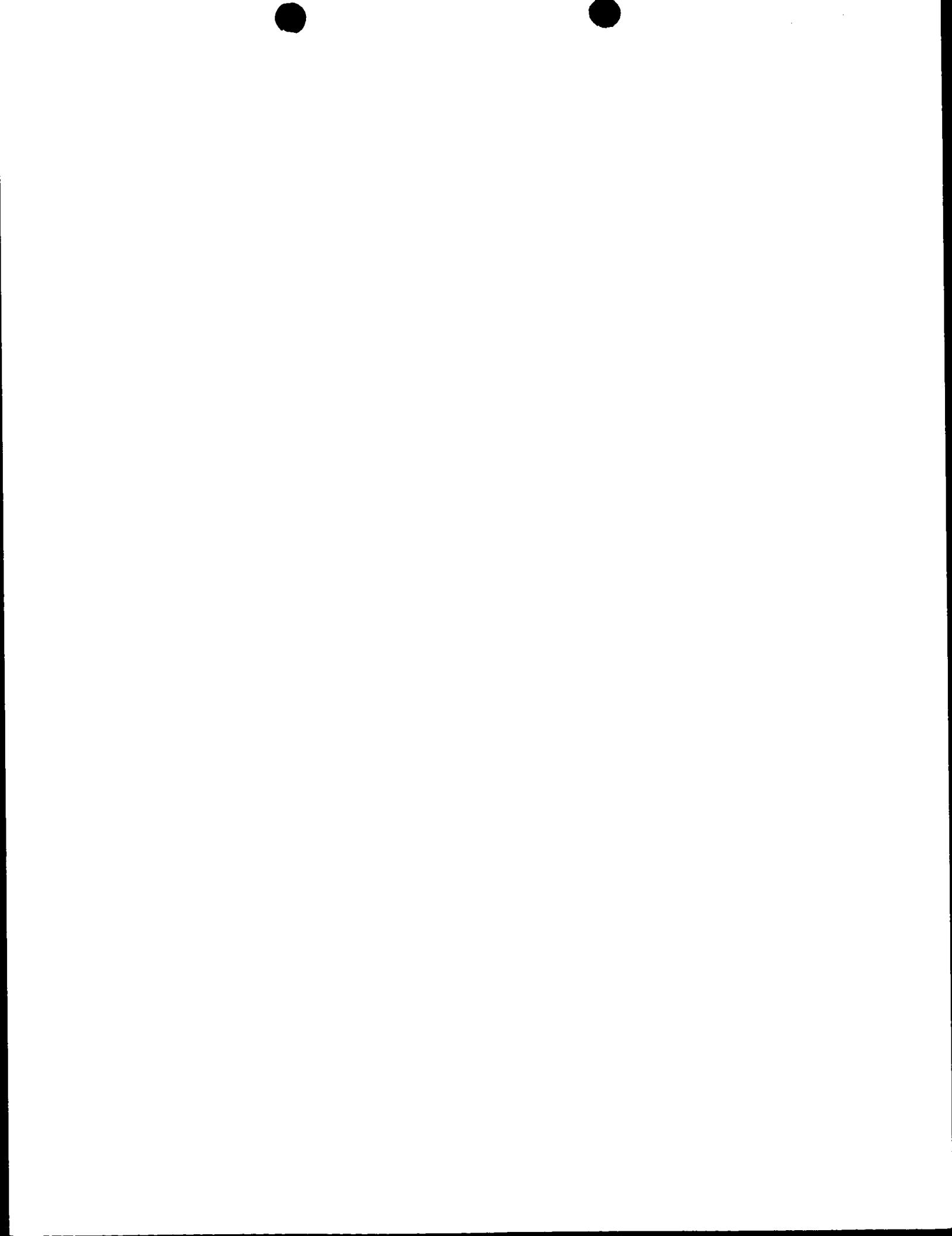
D1 (EP-A-736 553) is acknowledged in the present application on page 3 (DE-A-195 13 126) and discloses similar copolymers which can be composed of monomers according to formulas II-IV of the present application. The essential difference to D1 is component a) (formulas Ia, Ib and Ic according to Claim 1 of the application) which can only be present in the copolymers of D1 as an additionally selectable component (e.g. as (meth)acrylic acid, Claims 8 and 9, page 5, lines 50-57) in amounts of up to 50 mol%, with none of the examples actually containing (meth)acrylic acid as a component.

Example 1 of D1 was compared with the copolymers of the present application as comparative example 3 (see Tables 1 and 2), with copolymers according to the invention yielding a significant improvement of the liquefying action and a smaller amount of air voids for concrete mixtures.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/02251

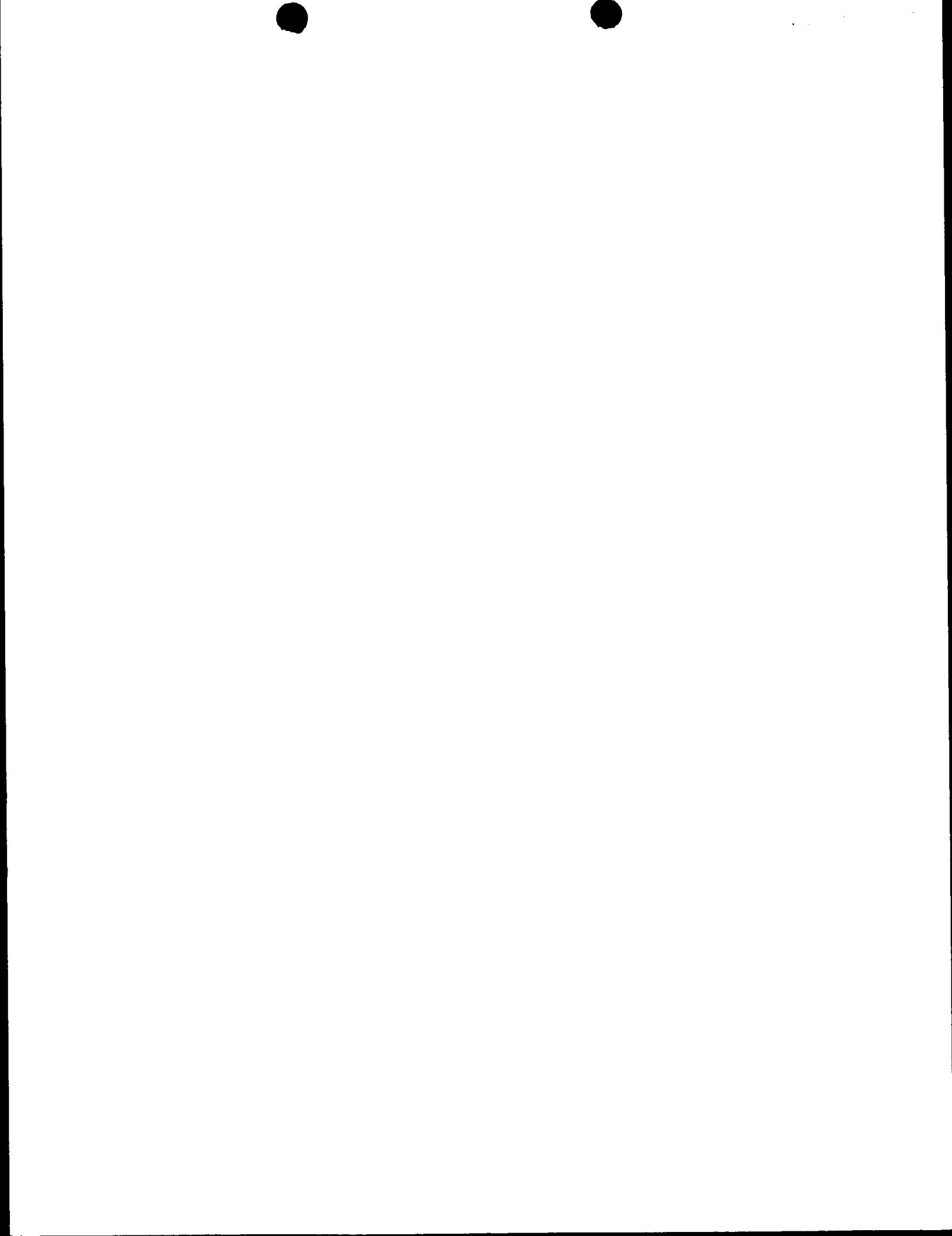
Similar remarks apply to the second document, D2 (EP-A-894 811), with the copolymers claimed in D2 also differing by another component c) and the constituent amount of component d) (optionally (meth)acrylic acid, page 6, lines 13-14) being chosen between 1 and 90 mol% and none of the examples really containing (meth)acrylic acid as component d).



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/02251**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

According to Claim 1 the structural units of the general formulas IVa and/or IVb constitute 0 - 47.9 mol% (see also page 12, line 25), preferably 5 - 20 mol%. In method Claim 11, however, 0 - 55 mol% can be used (see also page 13, line 21). This contradiction makes the claim unclear, the more so as the components are not designated with the same reference signs (components a) to d)) or the same terms ("dicarboxylic acid derivative" is not used for component d) in Claim 1) (PCT Article 6).



PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 22131P WO

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

SKW Trostberg Aktiengesellschaft
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg
DE

Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

ALBRECHT, Gerhard
Jägerweg 7a
83342 Tacherting
DE

Diese Person ist:

nur Anmelder

Anmelder und Erfinder

nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika nur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: Anwalt gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben)

Weickmann H., Weickmann F.A., Huber B.,
Liska H., Prechtel J., Böhm B., Weiβ W.,
Tiesmeyer J., Herzog M., Ruttensperger, B., Jordan W.
Kopernikusstraße 9, 81679 München /DE

Telefonnr.:

089 / 455 63-0

Telefaxnr.:

089 / 455 63-999

Fernschreibnr.:

522 621 wepat d

Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.



Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: Familiennname, Vornamen, bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung.
Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staates anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern rechtzeitig kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

HÜBSCH, Christian
Dorfstr. 14
83703 Gmund
DE

Diese Person ist

nur Anmelder

Anmelder und Erfinder

nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Sitzanschörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika zur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: Familienname, Vornamen, bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung.
Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staates anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern rechtzeitig kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

LEITNER, Hubert
Oberhauser Str. 149
8967 Haus/Ennstal
AT

Diese Person ist

nur Anmelder

Anmelder und Erfinder

nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Sitzanschörigkeit (Staat):
AT

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
AT

Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika zur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: Familienname, Vornamen, bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung.
Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staates anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern rechtzeitig kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

GRASSL, Harald
Untersteiner Str. 18
83471 Schönau
DE

Diese Person ist

nur Anmelder

Anmelder und Erfinder

nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Sitzanschörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika zur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: Familienname, Vornamen, bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung.
Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staates anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern rechtzeitig kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

KERN, Alfred
Ringstr. 24
84558 Kirchweidach
DE

Diese Person ist

nur Anmelder

Anmelder und Erfinder

nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Sitzanschörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika zur die Vereinigten Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten



Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz 3 werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- AP ARIPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, TZ Vereinigte Republik Tanzania, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- EP Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- OA OAPI-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate | <input type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien | <input type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien | <input type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidschan | <input type="checkbox"/> MA Marokko |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien | <input type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada | <input type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica | <input type="checkbox"/> PL Polen |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica | <input type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input type="checkbox"/> EE Estland | <input type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien | <input type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland | <input type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien | <input type="checkbox"/> TZ Vereinigte Republik Tanzania |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input type="checkbox"/> IN Indien | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input type="checkbox"/> IS Island | <input type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind: |
| <input type="checkbox"/> KR Republik Korea | <input type="checkbox"/> DZ Algerien |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | <input type="checkbox"/> |

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung (einschließlich der Gebühren) muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)



Feld Nr. VI PRIORITYANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldeatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		national Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 11. Juni 1999	199 26 611.5	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist/sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist).

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedsstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewöhnlichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchenbehörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zwei-Buchstaben-Code kann benutzt werden)

ISA /

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr) Aktenzeichen Staat (oder regionales Amt)

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE: EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag : 4

Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 30

Ansprüche : 7

Zusammenfassung : 1

Zeichnungen :

Sequenzprotokollteil der Beschreibung :

Blattzahl insgesamt : 42

Dieser internationale Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

1. Blatt für die Gebührenberechnung
2. Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
3. Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
4. Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
5. Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
6. Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
7. Gesonderte Angaben zu hinzulegenden Mikroorganismen oder anderen biologischen Material
8. Sequenzprotokolle für Nucleotide und/oder Aminosäuren in computerlesbarer Form
9. Sonstige (einzelnen aufführen):

Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die internationale Anmeldung eingeschickt wird: deutsch

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder ununterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person ununterzeichnet.

B. Huber

14. März 2000

Vom Anmeldeamt auszufüllen

1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:

3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:

4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:

5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind):

ISA /

2 Zeichnungen

eingegan-

nicht ein-

gegangen:

6. Übermittelung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchengebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen

Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/77058 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/04,
C04B 24/26, C08F 216/14

HÜBSCH, Christian [DE/DE]; Dorfstrasse 14, 83703
Gmund (DE). LEITNER, Hubert [AT/AT]; Oberhauser-
strasse 149, 8967 Haus/Ennstal (AT). GRASSL, Harald
[DE/DE]; Untersteiner Strasse 18, 83471 Schönau (DE).
KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, 84558 Kirch-
weidach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02251

(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.: Kopernikusstrasse 9,
81679 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2000 (14.03.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(30) Angaben zur Priorität:
199 26 611.5 11. Juni 1999 (11.06.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SKW BAUCHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-
Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBRECHT, Ger-
hard [DE/DE]; Jägerweg 7a, 83342 Tacherting (DE).

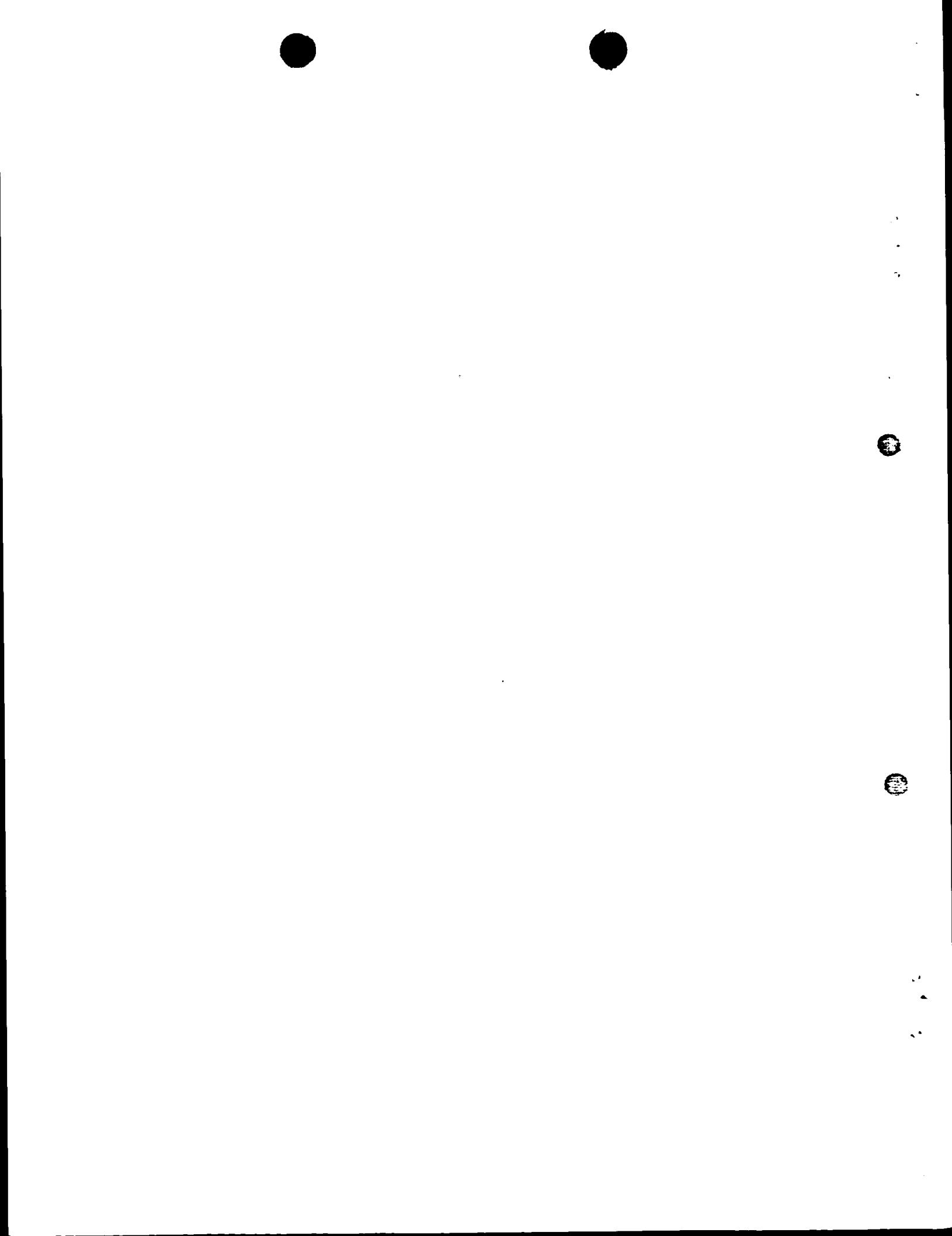
(54) Title: COPOLYMERS BASED ON UNSATURATED MONO- OR DICARBOXYLIC ACID DERIVATIVES AND
OXYALKYLENE GLYCOL ALKENYL ETHERS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE AUF BASIS VON UNGESÄTTIGTEN MONO- ODER DICARBONSÄURE-DERIVATEN
UND OXYALKYLENGLYKOL-ALKENYLELHERN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to copolymers which are based on mono or dicarboxylic acid derivatives, oxyalkylene glycol alkenyl ethers, vinyl polyalkylene glycol-, polysiloxane- or ester compounds in addition to the use thereof as additives for aqueous suspensions based on mineral or bituminous binding agents. The copolymers provide aqueous building material suspensions with excellent processing properties even in the smallest of doses without inhibiting resistance. The drastic reduction of the water/binding agent content achieved by the use of the inventive copolymers results in highly flowable building materials without any segregation of individual constituents in said building material mixture.

(57) Zusammenfassung: Es werden Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten, Oxyalkylene Glykol-Alkenylelthern, vinylischen Polyalkylene Glykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindungen beschrieben, sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln. Die Copolymere verleihen wässrigen Baustoffsuspensionen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften auch in geringster Dosierung, ohne die Festigkeits-entwicklung zu verzögern. Außerdem führt eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Anteils mit den erfundungsgemäßen Copolymeren noch zu hochfließfähigen Baustoffen, ohne dass es zu einer Segregation von einzelnen Bestandteilen der Baustoffmi-schung kommt.

WO 00/77058 A1



**Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbon-säure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern,
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung**

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymeren auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, 10 Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymeren als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer oder organischer Feststoffe.

Es ist bekannt, dass man wässrigen Aufschlämungen von pulverförmigen 15 anorganischen oder organischen Substanzen wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d.h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von 20 Dispergiermitteln zusetzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezielt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen auf der Basis 25 von Zement, Kalk sowie calciumsulfatbasierenden hydraulischen Bindemitteln, gegebenenfalls auch im Gemisch mit organischen (z.B. bituminösen) Anteilen und weiterhin für keramische Massen, Feuerfestmassen und Ölfeldbausteine ausgenutzt.

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in 30 eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich als für den nachfolgenden

- 2 -

Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

5

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktions- oder 10 Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkylnaphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A-O 214 412) bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharze (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

15

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, dass ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu 20 Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons, beispielsweise durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

25

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrocknung, Anhydritfließestrich-Anwendungen, Betonfertigteilherstellung), da es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenen toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, stattdessen 30 formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol, beispielsweise entsprechend der EP-A-O 306 449 zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über

- 3 -

einen ausreichend langen Zeitraum aufrechterhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wässrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

5

Dieses Problem tritt bei Fließmitteln auf Basis von Alkylpolyethylenglykolallylethern und Maleinsäureanhydrid entsprechend der EP-A-0 373 621 nicht auf. Jedoch handelt es sich bei diesen Produkten, ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen, um oberflächenaktive 10 Verbindungen, die unerwünscht hohe Anteile von Luftporen in die Betonmischung einführen, woraus Einbußen bei der Fertigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs resultieren.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, den wässrigen Lösungen dieser 15 Polymerverbindungen Antischaummittel, wie z.B. Tributylphosphat, Silikonderivate und verschiedene wasserunlösliche Alkohole im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, zuzusetzen. Das Einmischen dieser Komponenten und die 20 Aufrechterhaltung einer lagerstabilen homogenen Form der entsprechenden Formulierungen gestaltet sich auch selbst dann recht schwierig, wenn diese Antischaummittel in Form von Emulsionen zugesetzt werden.

Durch den vollständigen oder zumindest teilweisen Einbau einer 25 ent schäumend oder antilufteinführenden Struktureinheit in das Copolymer kann das Problem der Entmischung gemäß der DE 195 13 126 A1 gelöst werden.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die hohe Wirksamkeit und der geringe "Slump-loss" der hier beschriebenen Copolymere oft zu unzureichenden 24 Stunden-Festigkeiten des Betons führt. Auch weisen derartige Copolymere insbesondere dort nicht die optimalen Eigenschaften auf, wo mit geringstmöglichen Wasseranteil ein besonders dicht gefügter und daher

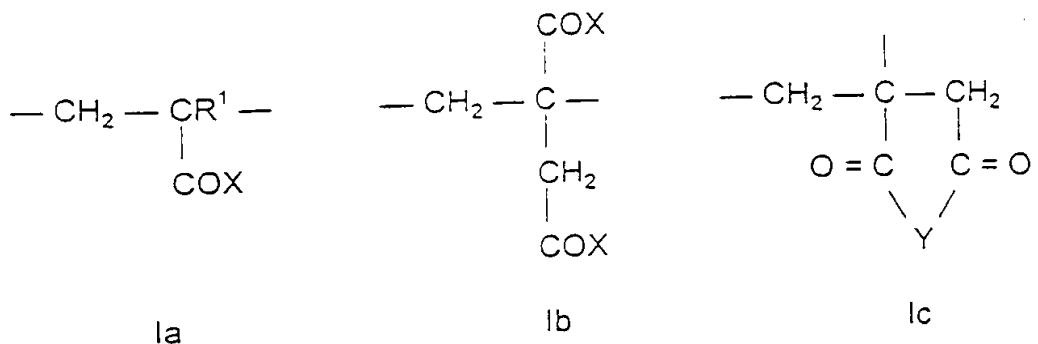
- 4 -

hochfester und hochbeständiger Beton erzeugt und auf eine Dampfhärtung (Fertigteilindustrie) zur Beschleunigung des Erhärtungsprozesses verzichtet werden soll.

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Copolymeren
bereitzustellen, welche die genannten Nachteile der bekannten Mittel nicht
aufweisen, d.h. die schon bei geringer Dosierung die Verarbeitbarkeit
hochkonzentrierter Baustoffmischungen praxisgerecht lange aufrecht
erhalten und gleichzeitig erhöhte Festigkeit im erhärteten Zustand des
10 Baustoffs durch eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-
Verhältnisses ergeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Copolymeren auf Basis
der Reste von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und
Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, welche dadurch gekennzeichnet sind,
dass sie

a) 51 bis 95 Mol.-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic



- 5 -

R^2 = Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,

5

Y = O, NR^2 ,

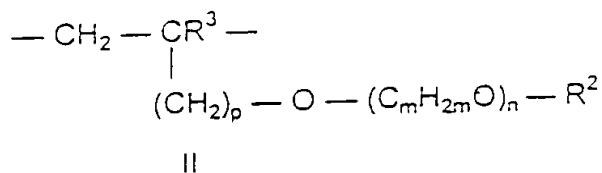
m = 2 bis 4 und

n = 0 bis 200.

bedeuten,

10

b) 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der allgemeinen Formel II



15

worin

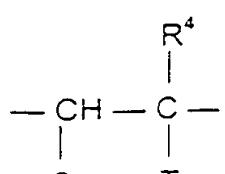
R^3 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen

20

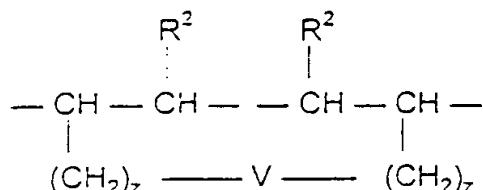
p 0 bis 3

bedeuten und R^2 , m und n die oben genannte Bedeutung besitzen,

c) 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb



IIIa



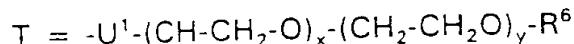
IIIb

30

worin

S = H, $-\text{COO}_a\text{M}$, $-\text{COOR}^5$

- 6 -



|

CH₃

-W-R⁷

-CO-[NH-(CH₂)₃]_s-W-R⁷

-CO-O-(CH₂)_z-W-R⁷

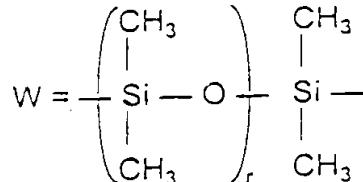
-(CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R²

-COOR⁵ im Falle von S = -COOR⁵ oder COO_aM

U¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-

U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-

V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- oder -W-

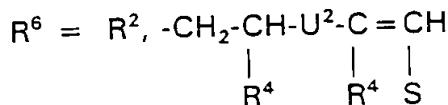


15

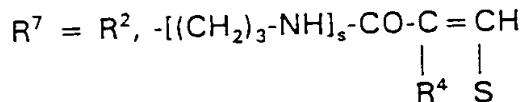
R⁴ = H, CH₃

R⁵ = aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen

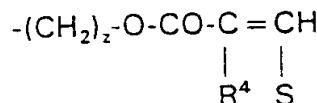
20



25



30



r = 2 bis 100

s = 1, 2

z = 0 bis 4

35

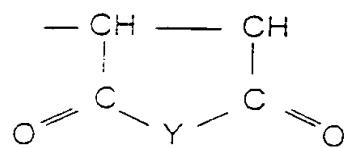
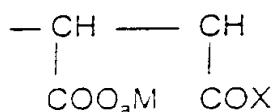
- 7 -

 $x = 1 \text{ bis } 150$ $y = 0 \text{ bis } 15$

bedeuten sowie

5

- d) 0 bis 47,9 Mol Baugruppen der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb enthalten



10

IVa

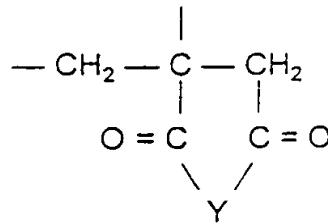
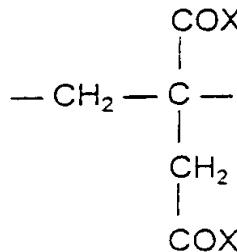
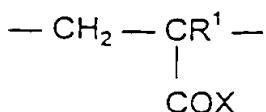
IVb

worin a, M, X und Y die oben angegebene Bedeutung besitzen.

15 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Copolymeren auf der Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern in geringster Dosierung wässrigen Baustoffsuspensionen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften verleihen, ohne die Festigkeitsentwicklung zu verzögern. Besonders überraschend war die Tatsache, dass eine extreme 20 Absenkung des Wasser/Bindemittel-Anteils noch zu hochfließfähigen Baustoffen mit den erfindungsgemäßen Copolymeren führt und es zu keiner Segregation von einzelnen Bestandteilen der Baustoffmischung kommt.

25 Die Copolymeren der Erfindung enthalten mindestens 3, vorzugsweise jedoch 4 Baugruppen a), b), c) und d). Die erste Baugruppe a) stellt ein Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat mit der allgemeinen Formel Ia, Ib oder Ic dar.

30



Ia

Ib

Ic

- 8 -

Beim Monocarbonsäure-Derivat Ia bedeutet R¹ Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Methylgruppe. X in den Strukturen Ia und Ib steht für -O_aM und/oder -O-(C_mH_{2m}O)_n-R² bzw. -NH-(C_mH_{2m}O)_n-R² mit folgender Bedeutung für M, a, m, n und R²:

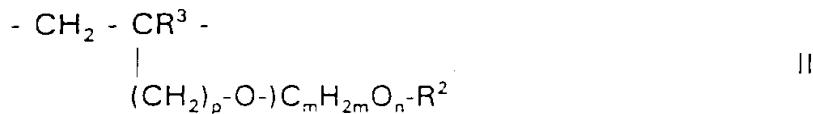
M bedeutet Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium, einen organischen Aminrest sowie a = ½ oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein- oder zweiwertiges Kation handelt. Organische Aminreste sind vorzugsweise substituierte Ammonium-Gruppen, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁₋₂₀-Alkylaminen, C₁₋₂₀-Alkanolaminen, C₅₋₈-Cycloalkylaminen und C₈₋₁₄-Arylaminen. Beispiele für geeignete Amine von denen sich diese Reste ableiten sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)Form.

R² kann sein Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der gegebenenfalls noch substituiert sein kann, m = 2 bis 4 sowie n = 0 bis 200. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste, die noch durch Gruppen wie -CN, -COOR¹, -R¹, -OR¹ und vorzugsweise durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

Anstelle des oder neben dem Dicarbonsäure-Derivat gemäß Formel Ib kann die Baugruppe a) (Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend Formel Ic vorliegen, worin Y = O (Säureanhydrid) oder NR² (Säureimid) darstellen mit der oben bezeichneten Bedeutung für R².

- 9 -

Die zweite Baugruppe b) entspricht Formel II

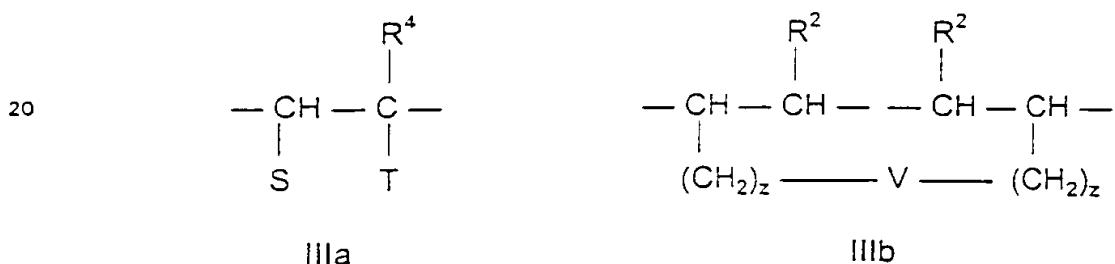


5 und leitet sich von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern ab. m, n und R² besitzen die oben angegebene Bedeutung. R³ bedeutet Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, der linear oder verzweigt oder auch ungesättigt sein kann. p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen.

10

Vorzugsweise bedeuten in den Formeln Ia, Ib und II m = 2 und/oder 3, sodass es sich um Polyalkylenoxid-Gruppen handelt, die sich von Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid ableiten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet p in Formel II 0 oder 1, d.h. es 15 handelt sich um Vinyl- und/oder Alkylpolyalkoxylate.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel IIIa oder IIIb

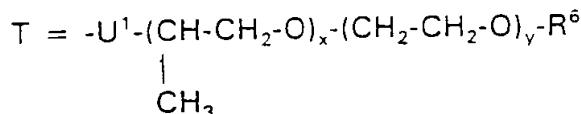


25 In Formel IIIa kann R⁴ = H oder CH₃ sein, je nachdem es sich um Acryl- oder Methacrylsäure-Derivate handelt. S kann hierbei -H, -COO_aM oder -COOR⁵ bedeuten, wobei a und M die oben erwähnte Bedeutung besitzen und R⁵ ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein 30 Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen ist. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste; bevorzugte Arylreste sind Phenyl- oder Naphthylreste. Im

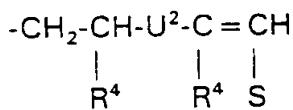
- 10 -

Falle von $T = -COOR^5$ ist $S = COO_aM$ oder $-COOR^5$. Für den Fall, dass T und $S = COOR^5$ sind, leiten sich die entsprechenden Baugruppen von den Dicarbonsäureestern ab.

- 5 Neben diesen Esterstruktureinheiten können die Baugruppen c) noch andere hydrophobe Strukturelemente enthalten. Hierzu gehören die Polypropylenoxid- bzw. Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Derivate der allgemeinen Formel



x bedeutet eine Zahl von 1 bis 150 und y von 0 bis 15. Die Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid)-Derivate können hierbei über eine Gruppierung U^1 mit dem Ethylrest der Baugruppe c) entsprechend Formel IIIa verknüpft sein, wobei $U^1 = -CO-NH-$, $-O-$ oder $-CH_2-O$ bedeutet. Es handelt sich also um die entsprechenden Amid-, Vinyl- oder Allylether der Baugruppe der Formel IIIa. R^6 kann hierbei wiederum R^2 (Bedeutung von R^2 siehe oben) oder



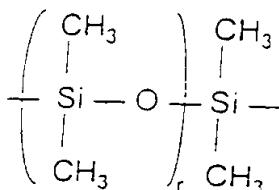
25 sein, wobei $U^2 = -NH-CO-$, $-O-$ oder $-OCH_2-$ bedeutet und S die oben beschriebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen stellen Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid)-Derivate von den bifunktionellen Alkenylverbindungen entsprechend Formel IIIa dar.

Als weiteres hydrophobes Strukturelement können die Verbindungen der Formel IIIa Polydimethylsiloxan-Gruppen enthalten, was im Formelschema IIIa $T = -W-R^7$ entspricht.

- 11 -

W bedeutet

5

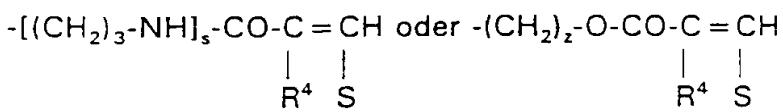


(nachfolgend Polydimethylsiloxan-Gruppierung genannt), R^7 kann $= R^2$ sein und r kann hierbei Werte von 2 bis 100 annehmen.

- 10 Die Polydimethylsiloxan-Gruppierung kann nicht nur direkt an den Ethylenrest gemäß Formel IIIa gebunden sein, sondern auch über die Gruppierungen

-CO-[NH-(CH₂)₃]_s-W-R⁷ oder -CO-O(CH₂)_z-W-R⁷, wobei R⁷ vorzugsweise $= R^2$ bedeutet und s = 1 oder 2 und z = 0 bis 2

15 bedeuten. R⁷ kann außerdem noch ein Rest der Formel



20 sein.

Dann handelt es sich um die difunktionellen Ethylenverbindungen der Formel IIIa, die über die entsprechenden Amid- oder Estergruppierungen miteinander verknüpft sind und wobei nur eine Ethylengruppe copolymerisiert wurde.

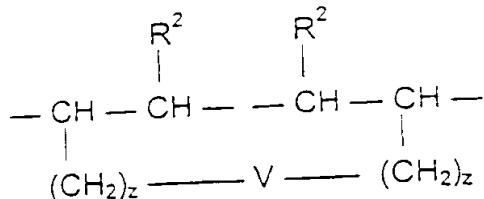
25

Ähnlich verhält es sich auch mit den Verbindungen gemäß Formel IIIa mit T = (CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R², wobei z = 0 bis 4, V entweder ein Polydimethylsiloxan-Rest W oder ein -O-CO-C₆H₄-CO-O-Rest ist und R² die oben angegebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen leiten sich von den entsprechenden Dialkenyl-phenyl-dicarbonsäureestern oder Dialkenyl-polydimethylsiloxan-Derivaten ab.

- 12 -

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass nicht nur eine, sondern beide Ethylengruppen der difunktionellen Ethylenverbindungen copolymerisiert sind. Dabei ergeben sich Baugruppen entsprechend der

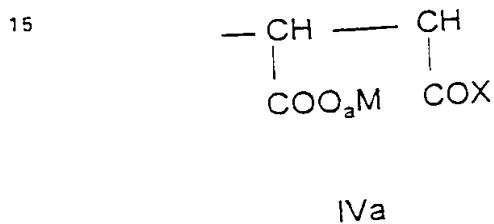
Formel IIIb



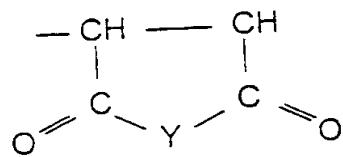
IIIb ·

10 wobei R^2 , V und z die bereits beschriebene Bedeutung besitzen.

Die vierte Baugruppe d) leitet sich ab von einem ungesättigten Dicarbonsäure-Derivat und weist die allgemeine Formel IVa und/oder IVb auf



IVa



IVb

20 in der a, M, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben.

Es ist erfindungswesentlich, dass die Copolymeren der Erfindung 51 bis 95 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic, 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb und 0 bis 47,9 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthalten.

Bevorzugt sind Copolymeren, die 55 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 19,5 bis 39,5 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis 2 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb und 5 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthalten.

- 13 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymeren zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a bis d, Strukturen, die sich von Monomeren auf Basis von Vinyl- oder (Meth-)Acrylsäure-Derivaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen, Propylen, Isobuten, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, AMPS, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Allylhexylacrylat u.a. ableiten.

Die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten in den Copolymeren ist nicht eingeschränkt. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch Copolymeren mit mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 100.000 g/Mol erwiesen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, dass man 51 bis 95 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 1 bis 48,9 Mol-% eines Oxyalkylen-Alkenylethers, 0,1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung und 0 bis 55 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivates mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

- Als ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure-Derivate, welche die Baugruppen der Formel Ia, Ib bzw. Ic bilden, werden vorzugsweise eingesetzt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureimid und Itaconsäuremonoamid.
- Anstelle von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Itaconsäuremonoamid können auch deren ein- oder zweiwertige Metallsalze,

- 14 -

vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalze verwendet werden.

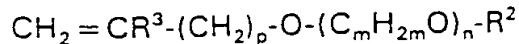
Handelt es sich bei dem Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäurederivat um einen
5 Ester, so werden bevorzugt Derivate verwendet, deren alkoholische Komponente ein Polyalkylen glykol der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$ ist mit $\text{R}^2 = \text{H}$, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie $m = 2$ 10 bis 4 und $n = 0$ bis 200.

Die bevorzugten Substituenten am Arylrest sind $-\text{OH}-$, $-\text{COO}\ominus-$ oder $-\text{SO}_3\ominus-$ Gruppen.

15 Die ungesättigten Monocarbonsäure-Derivate können nur als Monoester vorliegen, während im Falle der Dicarbonsäure Itaconsäure auch Diesterderivate möglich sind.

Die Derivate der Formel Ia, Ib und Ic können auch als Mischung von 20 veresterten und freien Säuren vorliegen und werden vorzugsweise in einer Menge von 55 bis 75 Mol-% verwendet.

Die zweite erfindungswesentliche Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren stellt ein Oxyalkylen glykol-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 19,5 bis 39,5 Mol-% eingesetzt wird. Beiden bevorzugten Oxyalkylen glykol-Alkenylethern entsprechend der 25 Formel V



V

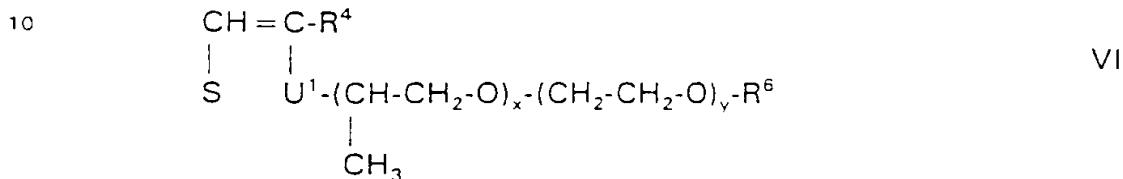
bedeuten $\text{R}^3 = \text{H}$ oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 5 C-Atomen und $p = 0$ bis 3. R^2 , m und n besitzen die bereits oben genannte Bedeutung. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die

- 15 -

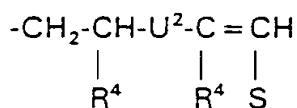
Verwendung von Polyethylenglykolmonovinylether ($p = 0$ und $m = 2$) erwiesen, wobei n vorzugsweise Werte zwischen 1 und 50 besitzt.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe

5 c) werden vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung eingesetzt. Als bevorzugte vinylische Polyalkylenglykol-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel VI verwendet,



15 worin S -H, oder COO_aM und $\text{U}^1 = -\text{CO-NH-}$, $-\text{O-}$ oder $-\text{CH}_2\text{O-}$ bedeutet, d.h. es handelt sich um die Säureamid-, Vinyl- oder Allylether der entsprechenden Polypropylenglykol- bzw. Polypropylenglykol-Polyethylenglykol-Derivate. x kann eine Zahl von 1 bis 150 und y von 0 bis 20 15 sein. R^6 kann entweder = R^1 sein oder



25 bedeuten, worin $\text{U}^2 = -\text{NH-CO-}$, $-\text{O-}$ sowie $-\text{OCH}_2-$ und S = $-\text{COO}_a\text{M}$ und vorzugsweise -H ist.

Im Falle von $\text{R}^6 = \text{R}^2$ und R^2 vorzugsweise H handelt es sich um die 30 Polypropylenglykol(-Polyethylenglykol)-Monamide bzw. Ether der entsprechenden Acryl- ($S = H$, $\text{R}^4 = H$), Methacryl- ($S = H$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$) oder Maleinsäure- ($S = \text{COO}_a\text{M}$ - $\text{R}^4 = H$)-Derivate. Beispiele für solche Monomere sind Maleinsäure-N-(methylpolypropylenglykol-)monoamid,

- 16 -

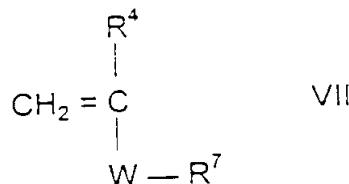
Maleinsäure-N-(methoxy-polypropylenglykol-polyethylenglykol-monoamid,
Polypropylenglykol-vinylether und Polypropylenglykol-allylether.

Im Falle von $R^6 \neq R^2$ handelt es sich um bifunktionelle Vinylverbindungen,
5 deren Polypropylenglykol-(Polyethylenglykol-)Derivate über Amid- oder
Ethergruppen (-O- bzw. -OCH₂-) miteinander verbunden sind. Beispiele für
solche Verbindungen sind Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure,
Polypropylenglykoldiacrylamid, Polypropylenglykoldimethacrylamid,
Polypropylenglykoldivinylether, Polypropylenglykoldiallylether.

10

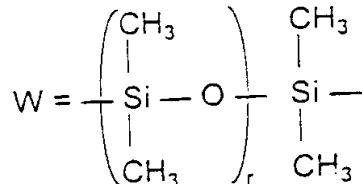
Als vinylische Polysiloxan-Verbindung werden Derivate entsprechend der
Formel VII bevorzugt,

15



wobei $R^4 = -H$ oder CH_3 ,

20

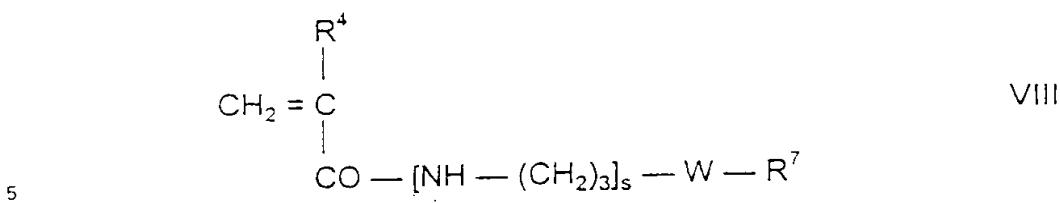


25 und $r = 2$ bis 100 und $R^7 = R^2$ ist. Beispiele für solche Monomere sind
Monovinylpolydimethylsiloxan.

Als weitere vinylische Polysiloxan-Verbindung können Derivate der Formel
VIII verwendet werden,

30

- 17 -



worin $s = 1$ oder 2 ist, R^4 und W die oben genannte Bedeutung besitzen und R^7 entweder $= R^2$ oder



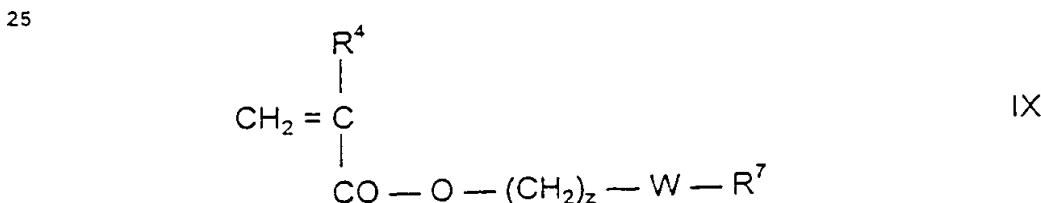
sein kann und S die oben angegebene Bedeutung aufweist und vorzugsweise Wasserstoff oder $-COOR^5$ darstellt.

15

Beispiele für solche Monomere mit einer Vinylfunktion ($R^7 = R^2$) sind Polydimethylsiloxanpropylmaleinamidsäure oder Polydimethylsiloxandipropylenaminomaleinamidsäure. Im Falle von $R^7 \neq R^2$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinamidsäure) oder Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylenaminomaleinamidsäure).

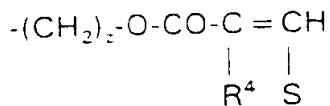
20

Als weitere vinylische Polysiloxan-Verbindung wird vorzugsweise ein Derivat entsprechend der Formel IX verwendet:



30 worin z 0 bis 4 ist und R^4 bzw. W die oben genannte Bedeutung besitzen. R^7 kann entweder R^2 oder

- 18 -



5

sein, wobei S die oben angegebene Bedeutung aufweist und bevorzugt Wasserstoff bedeutet. Beispiele für solche monovinylischen Verbindungen ($\text{R}^7 = \text{R}^1$) sind Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-methacrylat).

10

Im Falle von $\text{R}^7 \neq \text{R}^2$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat).

15

Als vinylische Esterverbindung werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Derivate der Formel X eingesetzt,

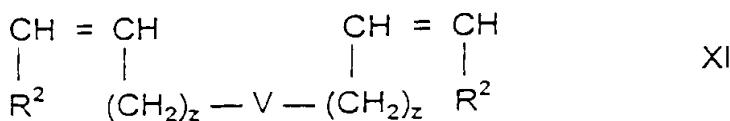


20

worin $\text{S} = \text{COO}_a\text{M}$ oder $-\text{COOR}^5$ bedeuten und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen ist. a und M besitzen die oben genannte Bedeutung. Beispiele für solche Esterverbindungen sind Di-n-butylmaleinat bzw. -fumarat oder Mono-n-butylmaleinat- bzw. -fumarat.

Des Weiteren können auch Verbindungen der Formel XI eingesetzt werden

30



- 19 -

worin z 0 bis 4 ist und R² die oben angegebene Bedeutung besitzt. V kann hierbei W (also eine Polydimethylsiloxan-Gruppierung) sein, was einer Dialkenylpolydimethylsiloxan-Verbindung wie z.B. Divinylpolydimethylsiloxan entspricht. Alternativ hierzu kann V auch -O-CO-C₆H₄-CO-O- sein. Diese
5 Verbindungen stellen Dialkenylphthalsäure-Derivate dar. Ein typisches Beispiel für solche Phthalsäure-Derivate ist Diallylphthalat.

Die Molekulargewichte der Verbindungen, welche die Baugruppe c) bilden,
können in weiten Grenzen variiert werden und liegen vorzugsweise
10 zwischen 150 und 10.000.

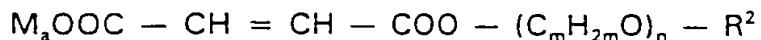
Als vierte Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren werden vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats der Formel XII:

15



verwendet, a, M und X die oben bereits angegebene Bedeutung haben.

20 Für den Fall X = OM_a leitet sich das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat ab von Maleinsäure, Fumarsäure, ein- oder zweiwertige Metallsalze dieser Dicarbonsäuren, wie dem Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalz bzw. Salze mit einem organischen Aminrest. Monomere, welche die Einheit Ia bilden, können weiter Polyalkylenglykolmonoester der oben genannten
25 Säuren mit der allgemeinen Formel XIII:



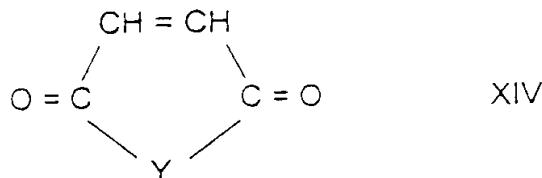
aufweisen, worin a, m, n und R² die oben angegebene Bedeutung besitzen.

30

- 20 -

Die vierte Komponente kann sich auch ableiten von den ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Imiden der allgemeinen Formel XIV (5 bis 20 Mol-%)

5



10

Erfindungsgemäß können nach einer bevorzugten Ausführungsform noch bis zu 50, vorzugsweise bis zu 20 Mol-% auf die Summe der Baugruppen a) bis d) bezogen weitere Monomere wie oben beschrieben eingesetzt werden.

15

Die Copolymeren der Erfindung können nach den üblichen Copolymerisationsmethoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass man erfindungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wässriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

20

Wird das Verfahren in wässriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100 °C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wässrigen Lösung vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die radikalische Polymerisation im sauren pH-Bereich durchgeführt, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei die herkömmlichen Initiatoren wie H₂O₂ verwendet werden können, ohne dass es zu einer befürchteten Etherspaltung kommt, wodurch die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt würden.

25

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, dass das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat, welches die Strukturgruppe d)

- 21 -

bildet, in teilneutralisierter Form in wässriger Lösung, bevorzugt zusammen mit dem Polymerisationsinitiator vorgelegt wird und die übrigen Monomeren zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht ist. Separat können Polymerisations-Hilfsmittel zugegeben werden, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken, sodass die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat als auch der Radikalbildner in separaten oder gemeinsamen Zuläufen der Reaktorvorlage zudosiert. Hierdurch wird das Problem der Wärmeabführung in idealer Weise gelöst.

Es ist aber auch möglich, die die Strukturgruppe b) bildenden Polyoxyalkylenglykol-Alkenylether vorzulegen und das Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat (Baugruppe a)) so zuzudosieren, dass eine gleichmäßige Verteilung der Monomereinheiten über die Polymerkette erreicht wird.

Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und sonstiger Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist nicht kritisch. Als Initiatoren können die üblichen Radikalspender verwendet werden, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Natriumperoxid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril) usw. Kommen Redoxsysteme zum Einsatz, so werden z.B. die oben genannten Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfonat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumhypophosphit, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

30

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere besteht darin, dass sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der

- 22 -

üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C erfolgen kann. Diese Variante ist aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Copolymeren in wasserfreier Form direkt ihrer Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des Wassers (beispielsweise durch Sprühtrocknung) entfällt.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer und organischer Feststoffe, insbesondere solchen auf der Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln wie Zement, Gips, Kalk, Anhydrit oder sonstige Calciumsulfat-basierenden Baustoffen, oder auf Basis von pulverförmigen Dispersionsbindemitteln, wobei sie zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des mineralischen Bindemittels eingesetzt werden. Aber auch in den Bereichen keramische Massen, Feuerfestmassen sowie Ölfeldbaustoffe können die erfindungsgemäßen Copolymeren hervorragend eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 10 l-Doppelwandreaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und zwei Eingängen für separate Zuläufe wurden 3300 g (3,00 Mol) Methylpolyethylenglykol-1 100-monovinylether (mittleres Molekulargewicht 1100 g/Mol) als Schmelze bei 50 °C vorgelegt. Es wurden 3200 g Leitungswasser zugesetzt, wobei eine stark alkalische wässrige Lösung des Vinylethers erhalten wurde. Unter Röhren und Kühlung wurden 58,80 g (0,60 Mol) Maleinsäureanhydrid gelöst in 137,20 g Wasser

- 23 -

(entsprechend einer 30 %igen Lösung) sowie separat 10,86 g 20 %ige wässrige Natronlauge zugesetzt, wobei die Temperatur unter 30 °C gehalten wurde.

- 5 Anschließend wurden 33,00 g (0,0165 Mol) eines Umsetzungsproduktes aus einem butanolgestarteten monofunktionellen NH₂-terminierten Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisat (EO 4, PO 27; Molekulargewicht 1800 g) mit Maleinsäureanhydrid unter kurzzeitigem intensiven Rühren zugesetzt und nacheinander 930 mg FeSO₄ · 7H₂O, 5,97 g 3-Mercaptopropionsäure und 34,40 g 50 %iges wässriges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Bei einer Temperatur von 30 °C wurden anschließend 281,00 g (3,90 Mol) Acrylsäure gelöst in 843 g Leitungswasser (25 %ige Lösung) enthaltend eine zusätzliche Reglermenge von 17,90 g 3-Mercaptopropionsäure über einen Zeitraum von 75 Minuten dem Vorlagegemisch zugesetzt. Separat hierzu erfolgte die Dosierung von 252 ml einer 2 %igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxymethansulfinatdihydrat über einen Zeitraum von 97 Minuten, wobei die Temperatur auf maximal 35,8 °C anstieg.
- 10
- 15
- 20 Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 Minuten gerührt, bei 30 °C und durch Zugabe von 801,70 g 20 %iger wässriger Natronlauge ein pH-Wert von 6,50 eingestellt. Die gelblich gefärbte trübe wässrige Zubereitung enthielt 41,6 Gew.-% Feststoff. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Copolymerisates betrug 35 350 g/Mol, Ausbeute: 9220 g.
- 25

Beispiel 2

Es wurde - wie unter Beispiel 1 beschrieben - verfahren, jedoch wurde anstelle des dort verwendeten Vinylethers (MW = 1 100) ein Vinylether mit dem mittleren Molekulargewicht 2000 g/Mol verwendet.

- 24 -

Folgende Einsatzmengen der strukturbildenden Komponenten wurden verwendet:

205,60 g	(2,853 Mol)	Acrylsäure
5 3156,80 g	(1,5784 Mol)	Methylpolyethylenglykol-2000-monovinylether
47,35 g	(0,025 Mol)	Poly(PO-block-EO)-maleinamidsäure (MW 1900 g/Mol)
92,80 g	(0,946 Mol)	Maleinsäureanhydrid

10

Es wurden 8705,2 g eines trüben, gelblich gefärbten Produktes mit 42,0 Gew.-% Feststofferhalten. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht lag bei 32150 g/Mol.

15

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden anstatt der dort verwendeten Acrylsäure 218,40 g (1,95 Mol) Itaconsäureanhydrid als 25 %ige wässrige Lösung als Zulauf 1 verwendet. Das nach der Neutralisation mit Natronlauge (25 %) erhaltene wässrige Copolymerisat hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 25400 g/Mol (Feststoffgehalt 43,0 Gew.-%).

Beispiel 4

25 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1 beschrieben, wobei folgende Änderungen vorgenommen wurden:

Zusätzlich zu den vorgelegten

58,80 g	(0,60 Mol)	Maleinsäureanhydrid
30 3300,00 g	(3,00 Mol)	Methylpolyethylenglykol-1100-monovinylether
33,00 g	(0,0165 Mol)	Poly(EO-block-PO)-maleinamidsäure

- 25 -

wurden

175,00 g (0,50 Mol) eines Methylpolyethylenglykolmethacrylates
(MW = 350 g/Mol)

in das Vorlagegemisch gegeben.

5

Der Anteil von Acrylsäure im Zulauf 1 blieb unverändert (3,90 Mol). Wie im Beispiel 1 wurde eine gelblich gefärbte trübe lagerstabile wässrige Suspension erhalten mit einem Feststoffgehalt von 42,7 Gew.-% (M = 39900 g/Mol, Ausbeute: 9402 g).

10

Beispiel 5

Ein Copolymer aus

15 1,37 Mol Methacrylsäure (Zulauf)
0,68 Mol Ethylenglykolmonovinylether (Vorlage)
0,005 Mol Poly(EO₄-block-PO₂₇)-maleinsäuremonoamid (Vorlage)
0,55 Mol Methylpolyethylenglykol-1 100-monomaleinat (Vorlage)
0,10 Mol Maleinsäureanhydrid (Zulauf)

20

wurde wie Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei jedoch anstelle von Acrylsäure, Methacrylsäure als 25 %ige wässrige Lösung zugegeben wurde. Außerdem wurde ein zusätzlicher Zulauf bestehend aus einer 25 %igen Maleinsäureanhydridlösung in Wasser verwendet. Zusätzlich wurde in der 25 Vorlage Methylpolyethylenglykol-1100-monomaleinat eingesetzt.

Das erhaltene weiße wässrig-trübe Endprodukt enthielt einen Polymergehalt von 43,7 Gew.-% bei einem mittleren Molekulargewicht von 36500 g/Mol.

30 Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden zusätzlich 78,00 g (0,75 Mol)

- 26 -

Styrol in der Vorlage dispergiert. Das geruchlose Endprodukt hatte eine hellgelbe Farbe (Feststoffgehalt: 42,0 Gew.-%; MW = 37000 g/Mol).

Beispiel 7

5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei statt des Umsatzproduktes von Poly(EO-block-PO)-amin mit Maleinsäureanhydrid eine reine Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW = 2000) in einer Menge von 30,00 g (0,150 Mol) verwendet wurde.

10

Feststoffgehalt des Endproduktes: 41,3 Gew.-%

Gewichtsmittleres Molekulargewicht: 36400 g/Mol

Beispiele 8 bis 10

15

In den Beispielen 8, 9 und 10 wurden folgende antilufteinführenden Komponenten verwendet (sonst wie Beispiel 1):

Beispiel 8: 0,010 Mol Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat) (MW 1100)

20

Beispiel 9: 0,350 Mol Di-n-Butylmaleinat

Beispiel 10: 0,0075 Mol Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure) (MW 5400)

25

In den nachfolgend beschriebenen Anwendungsbeispielen 1 und 2 werden erfindungsgemäße Copolymeren der Beispiele 1 bis 10 mit den bekannten Betonzusatzmitteln der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 verglichen.

Beispiel 11

30

In einem 500 ml Doppelwandreaktionsgefäß wurden vorgelegt:

- 27 -

24,2 g Methylpolyethylenglykol-1100-monovinylether (0,022 Mol), mit N₂ inertisiert und auf 85 °C aufgeheizt.

Aus drei verschiedenen Zuläufen wurden über einen Zeitraum von 120 min

5 zugesetzt:

1. 25,48 g (0,26 Mol) MSA gelöst in 217,8 g (0,198 Mol) Methylpolyethylenglykol-1100-monovinylether sowie 2,68 g (0,01 Mol) Dibutylmaleinat (Temperatur des Zulaufs: 50 °C)
- 10 2. 36,72 g (0,51 Mol) Acrylsäure
3. 6,14 g Azo-bis-isobutyronitril in 50 ml Aceton

Nach vollständiger Zugabe erfolgte eine 2-stündige Nachreaktion unter gleichzeitiger Entfernung des Acetons.

15

Das Produkt (braun) wurde mit der gleichen Menge (ca. 307 g) Wasser verdünnt und mit 20 %-iger Natronlauge auf pH 7,0 neutralisiert.

• Feststoffgehalt des Endprodukts: 38,0 Gew.-%

20 • Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 30 200 g/Mol

• Aussehen: trüb, braun

Vergleichsbeispiel 1

25 Käufliches Betonfließmittel "Mement L 10" auf der Basis eines sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensates.

Vergleichsbeispiel 2

30 Maleinsäuremonoester-Styrol-Copolymerisat mit der Handelsbezeichnung POZZOLITH 330 N.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 der DE 195 13 126 A 1 wurde nachvollzogen und das erhaltene Produkt als Vergleich herangezogen.

5 Die wässrigen Copolymerisat-Zubereitungen der Erfindung und die Mittel der drei Vergleichsbeispiele wurden vergleichend getestet als Fließmittel in zementhaltigen Suspensionen.

10 Hierbei werden die überragenden Verarbeitungseigenschaften (Slump loss-Verfahren) der Gruppe wässriger Produkte der Erfindung in einer Transportbetonrezeptur belegt, während ihre Tendenz sehr hohe Frühfestigkeiten auszubilden infolge einer extrem hohen Reduktion des Wasser : Zement-Anteils in einer Rezeptur zur Herstellung von
15 Betonfertigteilen belegt wird.

Anwendungsbeispiel 1 (Transportbetonherstellung)

Normgemäß wurden in einem Betonzwangsmischer 4,5 kg Portlandzement
20 (CEM I 42,5 R Kiefersfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm) und 2,7 kg Wasser (einschließlich des Wassers aus dem Zusatzmittel) vermischt.

Die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen bzw. der
25 Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 40 Minuten nach Zugabe des Additives erfolgte die Bestimmung der Ausbreitmasse nach DIN 1048 (Doppelbestimmung).

Im Anschluss an die Messung der Ausbreitmasse nach 10 Minuten wurden
30 Prüfkörper mit 15 x 15 x 15 cm Kantenlänge hergestellt und die Druckfestigkeit nach 24 h sowie der Luftporenanteil (aus dem Raumgewicht der erhärteten Prüfkörper) bestimmt.

- 29 -

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1: Transportbeton-Prüfergebnisse

5	Zusatz- mittel	Feststoff [% w/w]	Dosierung ¹⁾ [% w/w]	Ausbreitmaß in cm nach		Luft [% v/v]	24 h-Druckf. [MPa]
				10 min.	40 min.		
10	Bsp. 1	41,6	0,20	67,00	58,50	2,1	14,4
	Bsp. 2	42,0	0,25	65,50	59,00	2,4	14,8
	Bsp. 3	43,0	0,20	63,25	56,50	1,9	15,0
	Bsp. 4	42,7	0,20	62,75	57,00	2,3	14,0
	Bsp. 5	43,7	0,20	65,00	56,00	2,6	14,2
	Bsp. 6	42,0	0,20	62,75	55,75	2,9	15,3
	Bsp. 7	41,3	0,20	67,25	57,00	1,7	14,9
	Bsp. 8	41,5	0,20	65,75	56,25	1,4	15,1
	Bsp. 9	42,3	0,20	67,75	60,00	3,0	14,0
	Bsp. 10	42,0	0,20	66,50	59,00	1,3	15,2
20	Vgl. 1	45,3	0,58	57,25	41,00	1,6	15,0
	Vgl. 2	34,9	0,25	53,75	44,75	2,5	13,7
	Vgl. 3	37,0	0,25	58,50	48,50	1,9	11,3

1) Polymerfeststoff bezogen auf das Zementgewicht

280 kg CEM I/m³ Beton

Anwendungsbeispiel 2 (Fertigteilbetonrezeptur)

- 25 Die Durchführung erfolgte wie im Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, jedoch mit 5,75 kg Zement, 2,3 kg Wasser (einschl. Wasser aus dem Additiv) und 33,0 kg Zuschlag mit leicht veränderter Sieblinie.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst:

- 30 -

Tabelle 2: Prüfergebnisse ausgewählter Produkte in Fertigteilbeton

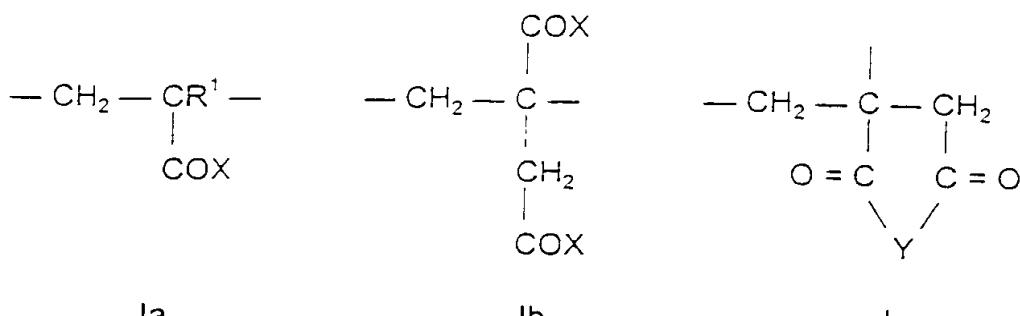
5	Zusatz- mittel	Feststoff [% w/w]	Dosierung ¹⁾ [% w/w]	Ausbreitmaß in cm nach		Luft [% v/v]	24 h-Druckf. [MPa]
				10 min.	40 min.		
10	Bsp. 1	41,6	0,30	56,50	53,25	1,8	39,6
	Bsp. 2	42,0	0,24	60,75	56,50	1,4	40,4
	Bsp. 3	43,0	0,30	59,25	55,00	1,9	38,9
	Bsp. 6	42,0	0,30	56,75	54,75	2,4	40,1
	Bsp. 7	41,3	0,30	60,00	54,25	1,3	39,9
15	Vgl. 1	45,3	0,92	37,50	-	1,4	38,7
	Vgl. 2	34,9	0,30	48,50	40,00	1,9	34,6
	Vgl. 3	37,0	0,30	49,75	43,25	1,7	19,4

¹⁾ Polymerfeststoff bezogen auf das Zementgewicht350 kg CEM I/m³ Beton

Ansprüche

1. Copolymeres auf Basis der Reste von ungesättigten Mono- oder
 5 Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass sie

a) 51 bis 95 Mol.-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib
 und/oder Ic



worin R¹ = Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

X = O_aM, -O-(C_mH_{2m}O)_n-R², -NH-(C_mH_{2m}O)_n-R²,

20 M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, ein Ammoniumion oder einen organischen Aminrest,

a = ½ oder 1,

25 R² = Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,

Y = O, NR²,

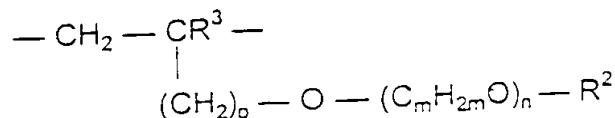
30 m = 2 bis 4 und

n = 0 bis 200

bedeuten,

- 32 -

b) 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der allgemeinen Formel II



5

II

worin

R^3 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen

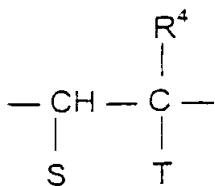
10

p 0 bis 3

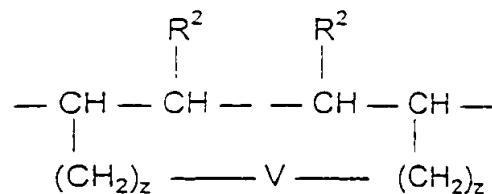
bedeuten und R^2 , m und n die oben genannte Bedeutung besitzen,

c) 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb

15



IIIa



IIIb

20

worin

$S = \text{H}, -\text{COO}_a\text{M}, -\text{COOR}^5$

$T = -U^1-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_y-\text{R}^6$

25

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

$-\text{W}-\text{R}^7$

$-\text{CO}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_3]_s-\text{W}-\text{R}^7$

$-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{W}-\text{R}^7$

$-(\text{CH}_2)_z-\text{V}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$

$-\text{COOR}^5$ im Falle von $S = -\text{COOR}^5$ oder COO_aM

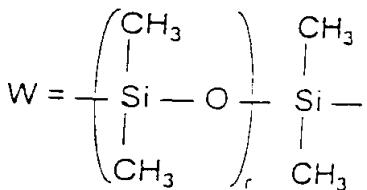
30

$U^1 = -\text{CO}-\text{NH}-, -\text{O}-, -\text{CH}_2\text{O}-$

$U^2 = -\text{NH}-\text{CO}-, -\text{O}-, -\text{OCH}_2-$

- 33 -

V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- oder -W-

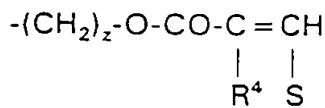
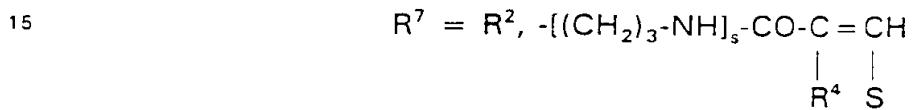
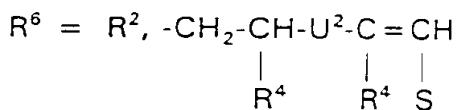


R⁴ = H, CH₃

R⁵ = aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20

C-Atomen, cycloaliphatischen
Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen,

Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen



r = 2 bis 100

25 s = 1, 2

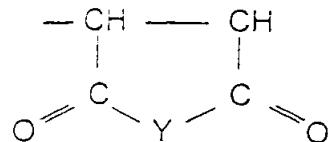
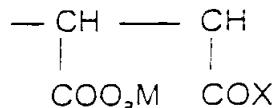
z = 0 bis 4

x = 1 bis 150

y = 0 bis 15

30 bedeuten sowie

- d) 0 bis 47,9 Mol Baugruppen der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb enthalten



5

IVa

IVb

worin a, M, X und Y die oben angegebene Bedeutung besitzen.

2. Copolymeres nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
dass R¹ einen Methylrest darstellt.

3. Copolymeres nach den Ansprüchen 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,
dass M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, ausgewählt aus der
Gruppe Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen, ist.

4. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,
dass im Falle von R² = Phenyl der Phenylrest durch eine oder
mehrere Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppe substituiert
ist.

5. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,
dass in der Formel II p = 0 und m = 2 bedeuten.

6. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,
dass es 55 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib
und/oder Ic, 19,5 bis 39,5 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis

- 35 -

2 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb sowie 5 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthält.

7. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass es zusätzlich bis zu 50 Mol.-%, insbesondere bis zu 20 Mol.-%,
bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formel I, II, III und IV
Baugruppen enthält, deren Monomere ein Vinyl- oder
(Meth-)Acrylsäure-Derivat ist.

10

8. Copolymeres nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,
dass die zusätzlichen Baugruppen aus monomerem Vinylderivat
Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen, Propylen,
15 Isobuten, N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure,
Vinylsulfonsäure oder Vinylphosphonsäure gebildet sind.

9. Copolymeres nach Anspruch 7,

20 dadurch gekennzeichnet,
dass die zusätzlichen Baugruppen aus monomerem
(Meth-)Acrylsäureserivat Hydroxyalkyl(meth)acrylat, Acrylamid,
Methacrylamid, AMPS, Methylmethacrylat, Methylacrylat,
Butylacrylat oder Cyclohexylacrylat gebildet sind.

25 10. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,
dass es ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 g/Mol
aufweist.

30 11. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren nach einem der
Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

- 36 -

dass man 51 bis 95 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 1 bis 48,9 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung sowie 0 bis 55 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivats mit Hilfe eines radikalischen Starters 5 polymerisiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11;

dadurch gekennzeichnet,

dass man 55 bis 75 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 19,5 bis 39,5 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,5 bis 2 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung und 5 bis 20 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivats einsetzt.

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den 20 Formeln I, II, III und IV eines Vinyl- oder (Meth-)Acrylsäure-Derivats copolymerisiert.

20

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

25

dass man die Polymerisation in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C durchführt.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

30

dass die Konzentration der wässrigen Lösung 30 bis 50 Gew.-% beträgt.

- 37 -

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines
radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150 °C
durchführt.
17. Verwendung eines Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 10
als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von
mineralischen oder bituminösen Bindemitteln, insbesondere Zement,
Gips, Kalk, Anhydrit, oder sonstige auf Calciumsulfat-basierende
Bindemittel sowie auf Basis von pulverförmigen
Dispersionsbindemitteln.
18. Verwendung eines Copolymeren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass es in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1
bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des mineralischen
Bindemittels, eingesetzt wird.

20

